

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-075484

(43)Date of publication of application : 14.03.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/033
 G03F 7/027
 G03F 7/031
 G03F 7/09
 G03F 7/38
 H01L 21/027
 H05K 3/28

(21)Application number : 10-243417

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.08.1998

(72)Inventor : SASAHARA NAOKI

OTA FUMIHIKO

OBATA RITSUKO

AMANOKURA HITOSHI

AKAHORI SATOHIKO

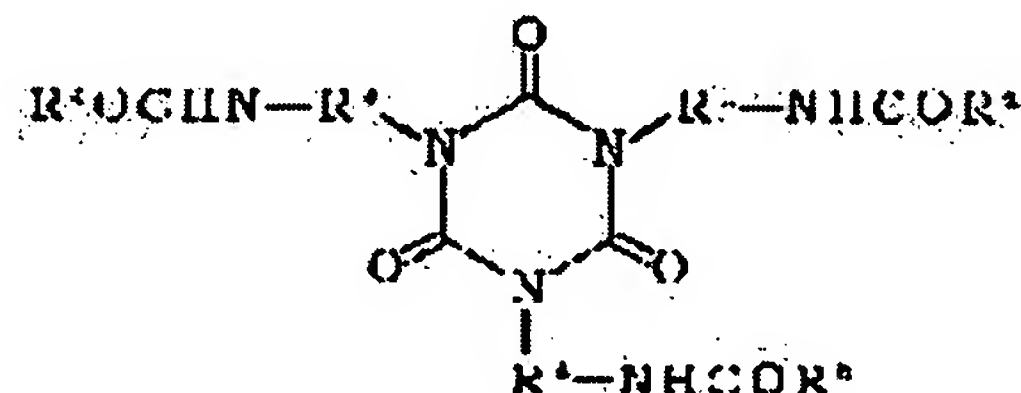
SUZUKI KENJI

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTSENSITIVE ELEMENT,
 PHOTSENSITIVE LAMINATED BODY AND PRODUCTION OF FLEXIBLE PRINTED
 BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an alkali developable photosensitive resin compsn. excellent in sensitivity and photsetting property, capable of efficiently forming a pattern by photolithography and excellent also in electric corrosion resistance by incorporating a specified resin, a photopolymerizable compd., a photopolymn. initiator and a specified blocked isocyanate as essential components.

SOLUTION: The photosensitive resin compsn. contains a resin having amido bonds, oxyalkylene groups and carboxyl groups, a photopolymerizable compd. having an ethylenically unsatd. group, a photopolymn. initiator and a clocked isocyanate of the formula as essential



TMA-~~new~~ Jeffamine D-2000
 elected species

components. In the formula, each of R1-R3 is 1-12C alkylene or 6-14C arylene and each of R4-R6 is a residue obtd. when an isocyanate reacts with a compd. having active hydrogen. Thus, the alkali development is available.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

AN 2000:166142 CAPLUS
 DN 132:229504
 ED Entered STN: 14 Mar 2000
 TI Photosensitive resin composition, photosensitive element, photosensitive laminate, and manufacture of flexible printed circuit board
 IN Sasahara, Naoki; Ohta, Fumihiko; Kobata, Tatsuko; Amanokura, Hitoshi; Akahori, Akihiko; Suzuki, Kenji
 PA Hitachi Chemical Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 20 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM G03F007-033
 ICS G03F007-027; G03F007-031; G03F007-09; G03F007-38; H01L021-027; H05K003-28
 CC 74-5 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes)
 Section cross-reference(s): 38

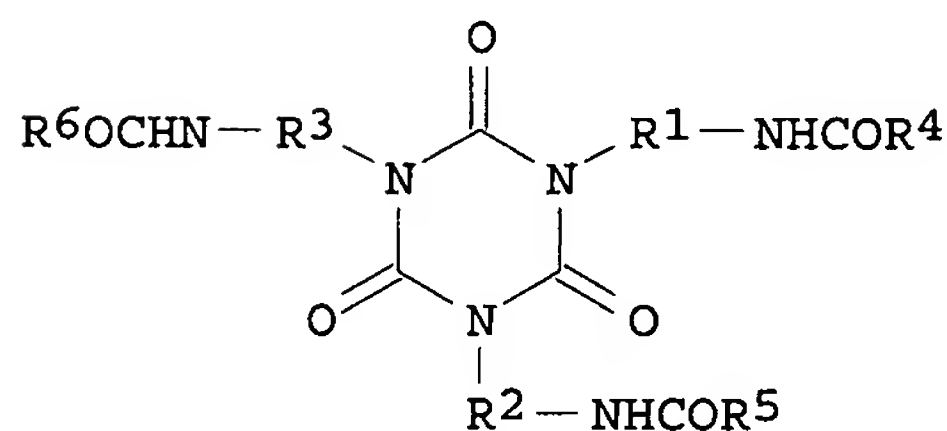
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2000075484	A2	20000314	JP 1998-243417	19980828
PRAI	JP 1998-243417		19980828		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2000075484	ICM	G03F007-033
	ICS	G03F007-027; G03F007-031; G03F007-09; G03F007-38; H01L021-027; H05K003-28
	IPCI	G03F0007-033 [ICM,7]; G03F0007-027 [ICS,7]; G03F0007-031 [ICS,7]; G03F0007-09 [ICS,7]; G03F0007-38 [ICS,7]; H01L0021-027 [ICS,7]; H05K0003-28 [ICS,7]
	IPCR	G03F0007-027 [I,A]; G03F0007-027 [I,C*]; G03F0007-031 [I,A]; G03F0007-031 [I,C*]; G03F0007-033 [I,A]; G03F0007-033 [I,C*]; G03F0007-09 [I,A]; G03F0007-09 [I,C*]; G03F0007-38 [I,A]; G03F0007-38 [I,C*]; H01L0021-02 [I,C*]; H01L0021-027 [I,A]; H05K0003-28 [I,A]; H05K0003-28 [I,C*]

GI



I

AB The composition contains (A) an amido-, oxyalkylene-, and CO₂H-containing resin,

(B) an ethylenic unsatd. group-containing photopolymerizable compound, (C) a photoinitiator, and (D) a block isocyanate having a formula I (R¹-3 = C₁-12 alkylene, C₆-14 arylene; R⁴-6 = residual groups obtained by reaction of isocyanates and active H-containing compds.). The element has a layer containing the composition on a supporting film. The laminate has the layer on a flexible printed circuit board. The manufacture method involves developing the laminate by active energy beam radiation to form a pattern comprising the composition. The composition is capable of alkali development and shows excellent

sensitivity. The composition is cured to obtain a compound with bending, heat soldering, washing, electrocorrosion, and fire resistance and good adhesion.

- ST photosensitive resin flexible printed circuit; block isocyanate
photoresist laminate printed circuit
- IT Photoresists
Printed circuit boards
(block isocyanate-based photosensitive resin for manufacture of printed
circuit board)
- IT Polyamides, uses
RL: DEV (Device component use); TEM (Technical or engineered material
use); USES (Uses)
(block isocyanate-based photosensitive resin for manufacture of printed
circuit board)
- IT Fatty acids, uses
RL: DEV (Device component use); TEM (Technical or engineered material
use); USES (Uses)
(dimer acids; block isocyanate-based photosensitive resin for manufacture of
printed circuit board)
- IT Polymerization catalysts
(photopolymer.; block isocyanate-based photosensitive resin for manufacture
of printed circuit board)
- IT 201302-26-3P, Cyclohexanedimethanol-2-hydroxyethylmethacrylate-
trimethylhexamethylene diisocyanate copolymer
RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); TEM
(Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(block isocyanate-based photosensitive resin for manufacture of printed
circuit board)
- IT 93919-05-2
RL: DEV (Device component use); MOA (Modifier or additive use); TEM
(Technical or engineered material use); USES (Uses)
(block isocyanate-based photosensitive resin for manufacture of printed
circuit board)
- IT 90-94-8, 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenone 119-61-9, Benzophenone,
uses 25085-99-8, Epomik R 140P 56792-06-4, 2,2-Bis(4-
methacryloxy-pentaethoxy)phenylpropane 62610-59-7, Epomik R 304
110368-93-9, Epotohto YDF 2001 135251-07-9
RL: DEV (Device component use); TEM (Technical or engineered material
use); USES (Uses)
(block isocyanate-based photosensitive resin for manufacture of printed
circuit board)
- IT 79-41-4, Methacrylic acid, reactions 85-43-8, Tetrahydrophthalic
anhydride 100-21-0, Terephthalic acid, reactions 101-68-8,
4,4'-Diphenylmethanediisocyanate 111-20-6, Sebacic acid, reactions
121-91-5, Isophthalic acid, reactions 124-04-9, Adipic acid, reactions
26471-62-5, Tolylenediisocyanate
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(block isocyanate-based photosensitive resin for manufacture of printed
circuit board)
- IT 129245-85-8P, Jeffamine D-2000-trimellitic anhydride copolymer
245445-19-6P, α,ω -(3-Aminopropyl)polyethyleneglycol-
trimellitic anhydride copolymer 245467-62-3P, Jeffamine
ED-2001-trimellitic anhydride copolymer
RL: RCT (Reactant); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation); RACT
(Reactant or reagent)
(block isocyanate-based photosensitive resin for manufacture of printed
circuit board)

RN 129245-85-8 REGISTRY

ED Entered STN: 07 Sep 1990

CN 5-Isobenzofurancarboxylic acid, 1,3-dihydro-1,3-dioxo-, polymer with
 α -(2-aminomethylethyl)- ω -(2-aminomethylethoxy)poly[oxy(methyl-
1,2-ethanediyl)] (9CI) (CA INDEX NAME)

OTHER CA INDEX NAMES:

CN Poly[oxy(methyl-1,2-ethanediyl)], α -(2-aminomethylethyl)- ω -(2-
aminomethylethoxy)-, polymer with 1,3-dihydro-1,3-dioxo-5-
isobenzofurancarboxylic acid (9CI)

OTHER NAMES:

CN Jeffamine D 2000-trimellitic anhydride copolymer

MF ~~(C9 H4 O5 . (C3 H6 O)n C6 H16 N2 O)x~~

CI PMS

PCT Polyamic acid, Polyamic acid formed, Polyamide, Polyamide formed,
Polyether, Polyimide, Polyimide formed

SR CA

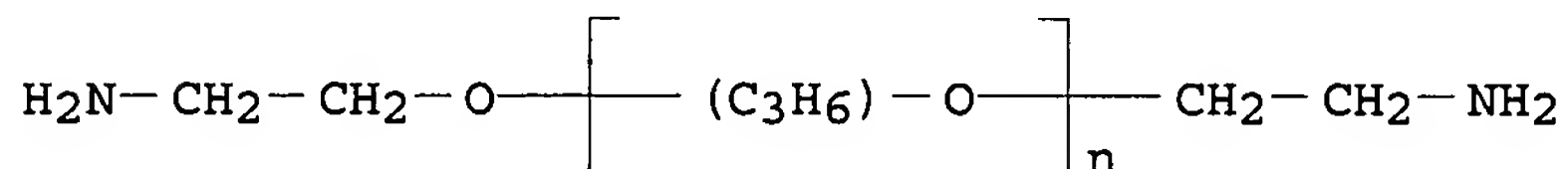
LC STN Files: CA, CAPLUS, USPATFULL

CM 1

CRN 9046-10-0

CMF (C3 H6 O)n C6 H16 N2 O

CCI IDS, PMS

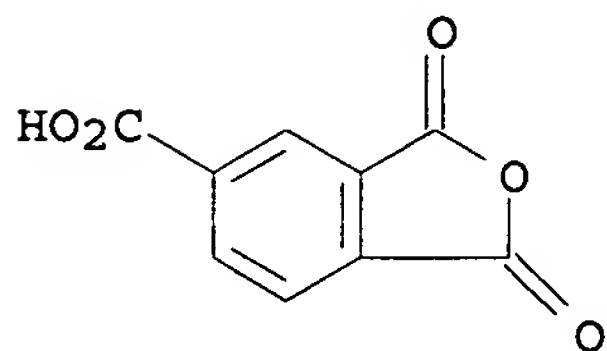


2 (D1-Me)

CM 2

CRN 552-30-7

CMF C9 H4 O5



4 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)
2 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA
4 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)

DERWENT-ACC-NO: 2000-277414

DERWENT-WEEK: 200034

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photosensitive resin composition, contains resin having amide bond, oxyalkylene group and carboxyl group, ethylenically unsaturated group containing photo-polymerizable compound, initiator and specified block isocyanate

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI CHEM CO LTD[HITB]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0243417 (August 28, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 2000075484 A</u>	March 14, 2000	N/A	020	G03F 007/033

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000075484A	N/A	1998JP0243417	August 28, 1998

INT-CL (IPC): G03F007/027, G03F007/031 , G03F007/033 , G03F007/09 ,
G03F007/38 , H01L021/027 , H05K003/28

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000075484A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A photosensitive resin composition contains a resin having amide bond, oxyalkylene group and carboxyl group, an ethylenically unsaturated group-containing photo-polymerizable compound, a photopolymerization initiator and a specified block isocyanate.

DETAILED DESCRIPTION - A photosensitive resin composition contains: (A) resin having amide bond, oxyalkylene group and carboxyl group; (B) an ethylenically unsaturated group-containing photo-polymerizable compound; (C) a photo-polymerization initiator; and (D) a block isocyanate of formula (I).

In (I), R1, R2 and R3 = 1-12C alkylene or 6-14C arylene; and R4, R5 and R6 = residue which is obtained on reaction of isocyanate with an active hydrogen-containing compound.

USE - The photosensitive resin composition is suitable for photosensitive elements, photosensitive laminates and flexible printed boards.

ADVANTAGE - The composition can be developed with alkali, has good sensitivity and photosetting properties and forms patterns by a photolithography in good yield. The cured substance of the composition has good holding resistance, soldering heat resistance, detergent resistance, adhesion, flame retardant, coating properties on film and electrical corrosion resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PHOTSENSITISER RESIN COMPOSITION CONTAIN RESIN AMIDE BOND
OXYALKYLENE GROUP CARBOXYL GROUP ETHYLENIC UNSATURATED GROUP
CONTAIN PHOTO COMPOUND INITIATE SPECIFIED BLOCK ISOCYANATE

DERWENT-CLASS: A89 G06 L03 P84 U11 V04

CPI-CODES: A05-F01E2; A05-H01B; A08-C01; A08-C07; A08-D01; A12-E07A;
A12-L02B2; G06-D06; G06-F03C; G06-F03D; L03-H04E2;

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-75484
(P2000-75484A)

(43)公開日 平成12年3月14日(2000.3.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
G 0 3 F	7/033	G 0 3 F	2 H 0 2 5
	7/027		2 H 0 9 6
	7/031		5 E 3 1 4
	7/09	5 0 1	
	7/38	5 1 1	

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-243417

(22)出願日 平成10年8月28日(1998.8.28)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 笹原 直樹

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 太田 文彦

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(74)代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

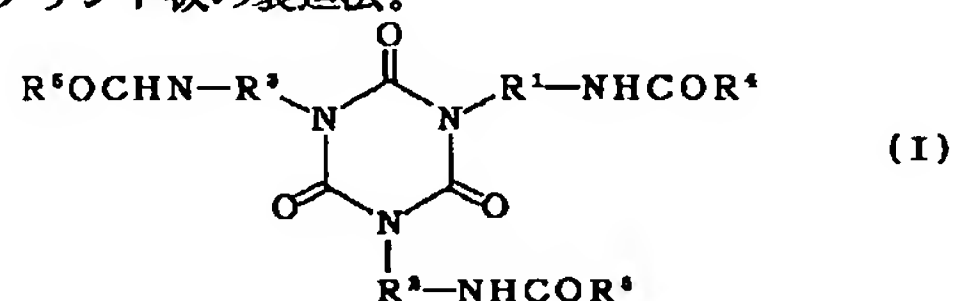
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物、感光性エレメント、感光性積層体及びフレキシブルプリント板の製造法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 アルカリ現像可能で、感度及び光硬化性に優れ、フォトリソグラフィーによりパターンを効率良く形成でき、かつ、耐電食性に優れた感光性樹脂組成物、並びにフレキシブルプリント板の製造法を提供する。

【解決手段】 アミド結合、オキシアルキレン基及びカルボキシル基を有する樹脂、エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物及び光重合開始剤、下記一般式(I)で表されるブロックイソシアネートを必須成分として含有してなる感光性樹脂組成物、この組成物の層を有する感光性積層体を活性光で像的に照射し、現像することによりフレキシブルプリント板用基板表面に感光性樹脂組成物のパターンを形成することを特徴とするフレキシブルプリント板の製造法。



は炭素数6～14のアリーレン基を、R⁴～R⁶は、イソシアネートと活性水素を有する化合物が反応した際に得られる残基を示す)

(式中、R¹～R³は炭素数1～12のアルキレン基又

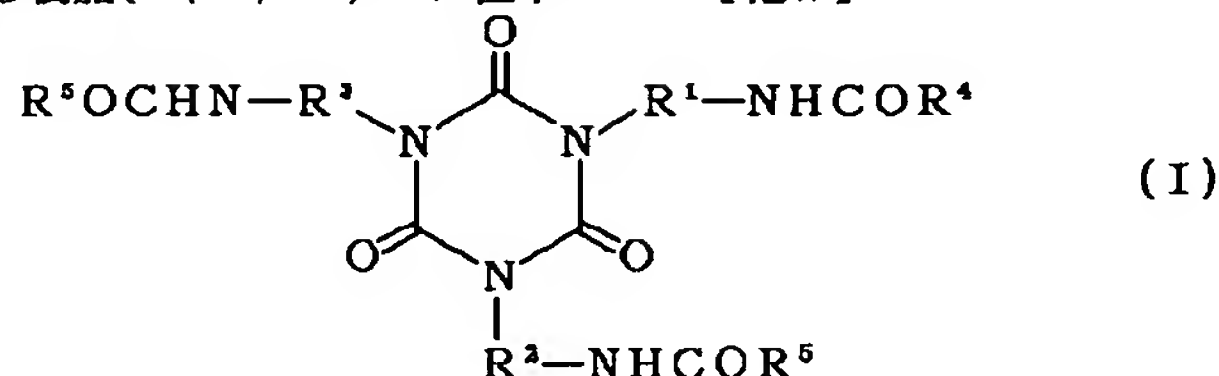
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)アミド結合、オキシアルキレン基及びカルボキシル基を有する樹脂、(B)エチレン性不*

*飽和基を有する光重合性化合物及び(C)光重合開始剤

(D) 一般式 (I)

【化1】



(式中、R¹、R²及びR³は各々独立に、炭素数1～12のアルキレン基又は炭素数6～14のアリーレン基を示し、R⁴、R⁵及びR⁶は各々独立に、イソシアネートと活性水素を有する化合物が反応した際に得られる残基を示す)で表されるブロックイソシアネートを必須成分として含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (A)成分が、(a)オキシアルキレン基を有するジカルボン酸、(b)ジイソシアネート又はジアミン、(c)1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物及び(d)多価カルボン酸モノ無水物を必須反応成分として反応させてなる樹脂である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 (A)樹脂が20～95重量部、(B)光重合性化合物が5～80重量部(ただし(A)成分及び(B)成分の総量を100重量部として)、(C)光重合開始剤が0.01～20重量部(ただし(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して)並びに(D)ブロックイソシアネートが1～50重量部(ただし(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して)の配合割合である請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物の層とこの層を支持する支持体フィルムとを有する感光性エレメント。

【請求項5】 フレキシブルプリント板用基板の表面に請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物の層を有する感光性積層体。

【請求項6】 請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物の層の片面にフレキシブルプリント板用基板、他方の表面に支持体フィルムを有する感光性積層体。

【請求項7】 請求項5又は6記載の感光性積層体を活性光で像的に照射し、現像することによりフレキシブルプリント板用基板表面に感光性樹脂組成物のパターンを形成することを特徴とするフレキシブルプリント板の製造法。

【請求項8】 現像後に活性光を照射する工程と後加熱する工程を含む請求項7記載のフレキシブルプリント板の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性樹脂組成 ※50

10※物、感光性エレメント、感光性積層体及びフレキシブルプリント板の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、外層回路が保護されたフレキシブルプリント板の外層回路の保護には、ポリイミドフィルムを金型で打抜き、熱圧着するカバーレイ又はポリイミド樹脂のインクをスクリーン印刷するカバーコートが用いられているが、前者の場合、打抜きパターンの微細化に限界があり、狭ピッチ化するQFPパッド間のソルダダムへ適用できず、また、張合せ時の位置精度にも限界があり、位置ずれ裕度を考慮した回路設計が必要であるため、FPCを高密度化および小型化できないという問題がある。後者の場合、スクリーン印刷のため同様にパターンの微細化に限界があり、また、作業性が悪いという問題がある。

【0003】これらの問題を解決する方法として各種ポリアミック酸（ポリイミド前駆体）とエチレン性不飽和基含有光橋架け剤及び光重合開始剤からなる感光性樹脂組成物をフレキシブルプリント板上に形成し、露光、現像、加熱により微細パターンを有するカバーレイを形成する方法が特開昭64-2037号公報、特開昭64-484893号公報、特開平5-158237号公報、特開平6-298935号公報等に提案されている。しかしながら、光線透過率の点からカバーレイに必要な十分な厚みを確保できない、最終的にポリアミック酸を閉環してポリイミド骨格にするため250℃以上の高温で加熱する工程が必要であり、銅回路の酸化、接着剤層の劣化、基板の反り等の問題があった。

【0004】また、フレキシブルプリント板に熱可塑ポリイミドと非熱可塑ポリイミドの二層構造のカバーレイを熱圧着で形成し、その上にスクリーン印刷でレジストパターンを形成してカバーレイをアルカリエッチでパターンニングする方法が特開平5-183260号公報に、ポリアミック酸（ポリイミド前駆体）層と感光性樹脂層の二層型フィルムをフレキシブルプリント板上にラミネートし、まず感光性樹脂層を露光、現像してパターン形成した後、感光性樹脂層をエッチングレジストとし、引き続きポリアミック酸層をアルカリエッチでパターンニングする方法が特開平5-254064号公報に提案されている。しかしながら、前者の方法では、スクリーン印刷のためパターンの微細化に限界があり、また作

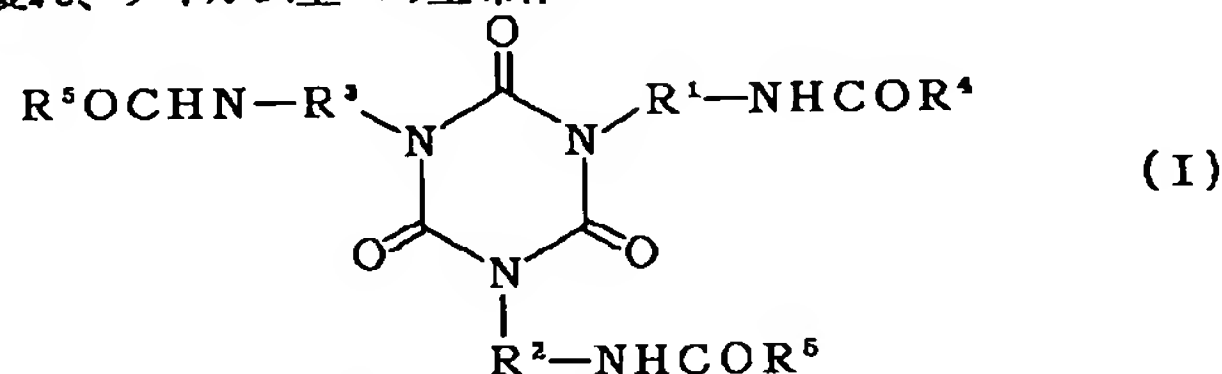
業性が悪く、二層構造のポリイミドフィルムのためコストが高いという問題があり、後者の方法ではいわゆるウェットラミネーションが必要である、感光性樹脂層とポリアミック酸層の2回の現像プロセスが必要であるなど、作業性に問題があり、さらに最終的にポリアミック酸を閉環してポリイミド骨格にするため250℃以上の高温で加熱する工程が必要であり、銅回路の酸化、接着剤層の劣化、基板の反り等の問題がある。

【0005】また、現像液としては、価格及び環境衛生上の点から、溶剤を使用しない無機のアルカリ水溶液が好ましいが、以上のような樹脂材料では使用できる現像液は、溶剤か、溶剤とアルカリ水溶液の混合液である半溶剤系がほとんどであった。

【0006】一方、従来印刷配線板分野で主流をしめているアクリル樹脂系の感光性フィルムをカバーレイに用いたフレキシブルプリント板の製造方法が特開昭56-6498号公報、特開昭59-230014号公報等に提案されている。この方法では、従来の印刷配線板の分野で用いられてきたドライフィルムタイプの永久マスクレジストと同様のプロセスで容易にカバーレイを形成でき、かつ安価であるが、可とう性と耐熱性又は可とう性と耐溶剤性の両立が充分でない。また、アクリル樹脂と特定のウレタンモノマを組み合わせてなる感光性フィルムをカバーレイフィルムに用いることが特開平6-332171号公報に提案されているが、耐溶剤性、電気的信頼性が充分でない。さらに、アクリル樹脂系感光性フィルムではいずれも難燃性が充分でない。また、カバーレイとしての耐折性を満足しながら、耐電食性及び耐洗淨剤性の良好なカバーレイは、未だ実現されていないのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】請求項１及び２記載の発明は、アルカリ現像可能で、感度及び光硬化性に優れ、フォトリソグラフィによりパターンを効率良く形成でき、かつ、硬化物が耐折性、はんだ耐熱性、耐洗浄剤性、密着性及び難燃性に優れ、フィルム上への塗布作*



(式中、R¹、R²及びR³は各々独立に、炭素数1～12のアルキレン基又は炭素数6～14のアリーレン基を示し、R⁴、R⁵及びR⁶は各々独立に、イソシアネートと活性水素を有する化合物が反応した際に得られる残基を示す)で表されるブロックイソシアネートを必須成分として含有してなる感光性樹脂組成物に関する。

【0011】また、本発明は、(A)成分が、(a)オキシアルキレン基を有するジカルボン酸、(b)ジイソ※50

*業性に優れ、耐電食性に優れた感光性樹脂組成物を提供するものである。請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載の発明の効果を奏し、より耐折性、はんだ耐熱性に優れた感光性樹脂組成物を提供するものである。請求項4記載の発明は、感度及び光硬化性に優れ、フォトリソグラフィによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性、耐洗浄剤性、密着性、難燃性及び耐電食性に優れ、取扱性、基板への積層作業性に優れた感光性エレメントを提供するものである。

10 【0008】請求項5記載の発明は、感度及び光硬化性に優れ、フォトリソグラフィーによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性、耐洗浄剤性、難燃性及び耐電食性に優れ、また、取扱性に優れ、フレキシブルプリント板の製造作業性に優れた感光性積層体を提供するものである。請求項6記載の発明は、感度及び光硬化性に極めて優れ、フォトリソグラフィーによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性、耐洗浄剤性、密着性、難燃性及び耐電食性に優れ、また、取扱性に極めて優れ、フレキシブルプリント板の製造作業性に優れた感光性積層体を提供するものである。

【０００９】請求項７記載の発明は、耐折性、はんだ耐熱性、耐洗浄剤性、難燃性及び耐電食性に優れ、また、高密度実装性及び電氣的信頼性に優れたフレキシブルプリント板を作業性、歩留まりよく製造できるフレキシブルプリント板の製造法を提供するものである。請求項８記載の発明は、請求項７記載の発明の効果を奏し、よりはんだ耐熱性に優れたフレキシブルプリント板の製造法を提供するものである。

30 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)アミド結合、オキシアルキレン基及びカルボキシル基を有する樹脂、(B)エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物及び(C)光重合開始剤(D)一般式(I)

【化2】

※シアネート又はジアミン、(c) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物及び(d) 多価カルボン酸モノ無水物を必須反応成分として反応させてなる樹脂である前記感光性樹脂組成物に関する。

【0012】また、本発明は、(A)樹脂が20～95重量部、(B)光重合性化合物が5～80重量部(ただし(A)成分及び(B)成分の総量を100重量部として)、(C)光重合開始剤が0.01～20重量部(た

だし(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して)並びに(D)ブロックイソシアネートが1~50重量部(ただし(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して)の配合割合である前記感光性樹脂組成物に関する。

【0013】また、本発明は、前記感光性樹脂組成物の層とこの層を支持する支持体フィルムとを有する感光性エレメントに関する。また、本発明は、フレキシブルプリント基板の表面に前記感光性樹脂組成物の層を有する感光性積層体に関する。また、本発明は、前記感光性樹脂組成物の層の片面にフレキシブルプリント基板、他方の表面に支持体フィルムを有する感光性積層体に関する。また、本発明は、前記感光性積層体を活性光で像的に照射し、現像することによりフレキシブルプリント基板表面に感光性樹脂組成物のパターンを形成することを特徴とするフレキシブルプリント板の製造法に関する。また、本発明は、現像後に活性光を照射する工程と後加熱する工程を含む前記フレキシブルプリント板の製造法に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の感光性樹脂組成物は、

(A)アミド結合、オキシアルキレン基及びカルボキシル基を有する樹脂、(B)エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、(C)光重合開始剤及び(D)上記一般式(1)で表されるブロックイソシアネートを必須成分とする。

【0015】本発明の感光性樹脂組成物における(A)成分中のアミド結合は、オキシアルキレン基を有するジカルボン酸とジイソシアネート又はジアミンとを反応させることにより導入でき、この反応で得られるアミドオリゴマと1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物とを反応させると、アミドオリゴマの有するカルボキシル基とエポキシ基との反応により生成した水酸基を有する化合物が得られる。また(A)成分中のカルボキシル基は、上記水酸基を有する化合物に多価カルボン酸モノ無水物を反応させることにより導入できる。

【0016】本発明では、例えば、(a)オキシアルキレン基を有するジカルボン酸と(b)ジイソシアネート又はジアミンを反応させてアミドオリゴマを得、次いで、このアミドオリゴマに(c)1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物を反応させて水酸基を有する化合物を得、次いで、この水酸基を有する化合物に

(d)多価カルボン酸モノ無水物を反応させて得られるポリアミド樹脂を(A)成分として使用することができる。

【0017】上記(a)オキシアルキレン基を有するジカルボン酸としては、特に制限はなく、例えば、(1)ポリオキシアルキレンジアミン(アルキレン基の炭素数は2~6)〔例えば、ハンツマンコーポレーション製商品名 ジェファーマンD-230、D-400、D-2

000、D-4000(以上のアルキレン基は、イソプロピレン基)、ED-600、ED-900、ED2001(以上のアルキレン基は、エチレン基及びイソプロピレン基)、EDR-148(アルキレン基は、エチレン基)、広栄化学工業(株)製 α , ω -(3-アミノプロピル)-ポリエチレングリコール等〕とジカルボン酸とを反応当量比(ジカルボン酸のカルボキシル基/ポリオキシアルキレンジアミンのアミノ基)が1を超える条件で反応させて得られるポリオキシアルキレンアミドジカルボン酸、(2)ポリオキシアルキレンジアミンとトリカルボン酸モノ無水物〔例えば、トリメリット酸無水物、トリカルバリル酸無水物、マレイン酸無水物のリシノール酸脱水化物付加物、マレイン酸無水物のソルビン酸付加物等〕とを反応当量比(トリカルボン酸モノ無水物の酸無水物基/ポリオキシアルキレンジアミンのアミノ基)が1の条件で反応させて得られるポリオキシアルキレンジイミドジカルボン酸、(3)ポリオキシアルキレンジアミンとテトラカルボン酸二無水物〔例えば、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、s-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート等〕とを反応当量比(ポリオキシアルキレンジアミンのアミノ基/テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基)が1を超える条件で反応させて得られるポリオキシアルキレンイミドジアミンに、上記トリカルボン酸モノ無水物を反応当量比

(トリカルボン酸モノ無水物の酸無水物基/ポリオキシアルキレンイミドジアミンのアミノ基)が1の条件で反応させて得られるポリオキシアルキレンポリイミドジカルボン酸、(4)ポリオキシアルキレンジオール(アルキレン基の炭素数は2~14)とジカルボン酸とを反応当量比(ジカルボン酸のカルボキシル基/ポリオキシアルキレンジオールの水酸基)が1を超える条件で反応させて得られるポリオキシアルキレンエステルジカルボン酸、(5)ポリオキシエチレングリコール酸(例えば、川研ファインケミカル(株)製商品名 PEO酸#400、#1000、#4000等)などが挙げられる。

【0018】なお、上記(1)及び(4)におけるジカルボン酸としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、エイコサン二酸、ダイマー酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸等)、芳香族ジカルボン酸(イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸等)などが挙げられる。

【0019】これらのうちでは、得られるポリアミド樹脂の親水性と耐熱性とのバランスの点で、(1)ポリオ

キシアルキレンアミドジカルボン酸、(2)ポリオキシアルキレンジイミドジカルボン酸、(3)ポリオキシアルキレンポリイミドジカルボン酸が好ましい。これらの

(a)オキシアルキレン基を有するジカルボン酸は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。

【0020】(a)オキシアルキレン基を有するジカルボン酸中のオキシアルキレン基は1個でもよく、連続してつながっていてもよく、いずれの場合でも、オキシアルキレン基部分すべてを合計した分子量としては、2000~10000が好ましく、500~5000がより好ましく、1000~3000が特に好ましい。この分子量が200未満では、得られる(A)成分の親水性、屈曲性が低下する傾向があり、10000を超えると、得られる(A)成分の耐熱性が低下する傾向がある。

【0021】上記(b)ジイソシアネート又はジアミンは、どちらを使用してもよいが、(A)成分の製造の容易さの点でジイソシアネートが好ましい。ジイソシアネートとしては、例えば、芳香族ジイソシアネート(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等)、脂肪族ジイソシアネート(ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等)、脂環式ジイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添化4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)、トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、水添化m-キシリレンジイソシアネート等)、複素環式ジイソシアネート(3,9-ビス(3-イソシアネートアロピル)-2,4,8,10-テトラスピロ[5,5]ウンデカン等)などが挙げられる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせて用いられる。

【0022】ジアミンとしては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、4,4'-(又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)ジアミノジフェニルメタン、4,4'-(又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-(又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-(又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ベンゾフェノンジアミン、3,3'-ベンゾフェノンジアミン、2,2-ビス[4-(4-アミ

ノフェノキシ)フェニル]プロパン、4,4'-ジアミノベンズアニリド等が挙げられる。これらは、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。得られるポリアミド樹脂の耐熱性の点で、芳香族ジイソシアネートが好ましい。

【0023】上記(c)1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物としては、特に制限はなく、例えば、二官能芳香族グリシジルエーテル(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂等)、多官能芳香族グリシジルエーテル(フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂等)、二官能脂肪族グリシジルエーテル(ポリエチレングリコール型エポキシ樹脂、ポリプロピレングリコール型エポキシ樹脂、ネオペンチルグリコール型エポキシ樹脂、ジブロモネオペンチルグリコール型エポキシ樹脂、ヘキサンジオール型エポキシ樹脂等)、二官能脂環式グリシジルエーテル(水添化ビスフェノールA型エポキシ樹脂等)、多官能脂肪族グリシジルエーテル(トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、ソルビトール型エポキシ樹脂、グリセリン型エポキシ樹脂等)、二官能芳香族グリシジルエステル(フタル酸ジグリシジルエステル等)、二官能脂環式グリシジルエステル(テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等)、二官能芳香族グリシジールアミン(N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルトリフルオロメチルアニリン等)、多官能芳香族グリシジールアミン(N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,3-ビス(N,N-グリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,O-トリグリシジル-p-アミノフェノール等)、二官能脂環式エポキシ樹脂(アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペート、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキsid等)二官能複素環式エポキシ樹脂(ジグリシジルヒダントイン等)、多官能複素環式エポキシ樹脂(トリグリシジールイソシアヌレート等)、二官能又は多官能ケイ素含有エポキシ樹脂(オルガノポリシロキサン型エポキシ樹脂等)などが挙げられる。

【0024】これらのうちでは、親水性ポリアミド系樹脂の製造反応の制御し易さの点で、二官能エポキシ樹脂が好ましく、二官能エポキシ樹脂のなかでも、得られる親水性ポリアミド系樹脂の耐熱性の点で、二官能芳香族グリシジルエーテルがより好ましく、そのなかでも、入手容易性、廉価性等の点で、ビスフェノールA型が好ま

しく、また、得られる親水性ポリアミド系樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性向上等の点でビスフェノールF型エポキシ樹脂が特に好ましい。これらは、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。

【0025】上記(d)多価カルボン酸モノ無水物としては、特に制限はなく、例えば、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、トリアルキルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、メチル2置換ブ
10 テニルテトラヒドロフタル酸無水物、イタコン酸無水物、コハク酸無水物、シトラコン酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、マレイン酸無水物、メチルシクロペンタジエンのマレイン酸無水物付加物、アルキル化エンドアルキレンテトラヒドロフタル酸無水物、フタル酸無水物、クロレンド酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、テトラブプロモフタル酸無水物、トリカルバリル酸無水物、マレイン酸無水物のリノール酸脱水化物付加物、マレイン酸無水物のソルビン酸付加物、トリメリット酸
20 無水物などが挙げられ、なかでも、反応性、反応収率、廉価性等の点で、テトラヒドロフタル酸無水物が好ましい。これらは、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。

【0026】(a)オキシアルキレン基を有するジカルボン酸と(b)ジイソシアネート又はジアミンの反応当量比((a)のカルボキシル基/(b)のイソシアネート基又はアミノ基)は、1.03~2とすることが好ましく、1.05~1.7がより好ましく、1.1~1.5が特に好ましい。この反応当量比が1.03未満では、得られるアミドオリゴマの両末端がカルボキシル基
30 でないものが生成し易く、次の(c)1分子中エポキシ基を2個以上有する化合物との反応が困難になる傾向があり、反応当量比が2を超えると、(a)オキシアルキレン基を有するジカルボン酸が未反応物として残留し易く、最終的に得られる(A)成分の耐熱性が低下する傾向がある。

【0027】上記(a)成分と(b)成分の反応は、有機溶媒中で実施できる。有機溶媒としては、特に制限はなく、例えば、ラクトン類(γ-ブチロラクトン、γ-カプロラクトン等)、カーボネート類(エチレンカーボ
40 ネート、プロピレンカーボネート等)、ケトン類(メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等)、エステル類(酢酸エチル、酢酸n-ブチル等)、グライム類(ジグライム、トリグライム、テトラグライム等)、炭化水素類(トルエン、キシレン、シクロヘキサノン等)、アミド類(N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等)、ウレア類(N,N-ジメチルエチレンウレア、N,N-ジメチルプロピレンウレア、テトラメチルウレア等)、スルホン類(スルホラン等)などが

挙げられ、なかでも、ラクトン類を主成分とするのが、(A)成分の樹脂を含む組成物を加熱して膜化する際の低温乾燥性に優れる点で好ましい。

【0028】有機溶媒の使用量は、(a)成分と(b)成分との総量100重量部に対して、30~2000重量部が好ましく、50~1000重量部がより好ましく、70~400重量部が特に好ましい。この有機溶媒の使用量が30重量部未満では溶解性が乏しく、反応系の不均一化や高粘度化を起こしやすい傾向があり、有機溶媒の使用量が2000重量部を超えると反応が進みにくく、反応が完結しにくい傾向がある。これらの有機溶媒は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。

【0029】(a)成分と(b)成分の反応温度は、100~300℃が好ましく、150~270℃がより好ましく、170~250℃が特に好ましい。この反応温度が100℃未満では反応が進みにくく、反応が完結しにくい傾向があり、反応温度が300℃を超えると副反応によるゲル化等が起こりやすく、反応が制御しにくい傾向がある。

【0030】(a)成分と(b)成分を反応させてアミドオリゴマを得る際、(a)オキシアルキレン基を有するジカルボン酸の一部を、(a')オキシアルキレン基を含まないジカルボン酸に置換することができる。

(a')オキシアルキレン基を含まないジカルボン酸としては、特に制限はなく、前記した(1)及び(4)におけるジカルボン酸として例示した化合物を用いることができる。このカーボネートジオール結合を有するジカルボン酸は、ポリカーボネートジオールとジカルボン酸とを当量比(ジカルボン酸のカルボキシル基/ポリカーボネートジオールの水酸基)が1を超える条件で反応させることにより合成することができる。

【0031】(a')オキシアルキレン基を含まないジカルボン酸を使用する場合、その使用量は、(a)成分と(a')成分の総量で100重量部に対して、5~90重量部が好ましく、10~70重量部がより好ましく、20~50重量部が特に好ましい。(a')成分の使用量が90重量部を超えると、得られる(A)成分の親水性が低下し、感光性樹脂組成物のバインダ成分として用いたときに、その感光性樹脂組成物のアルカリ現像性が低下する傾向があり、また、屈曲性が低下する傾向がある。これらの(a')オキシアルキレン基を含まないジカルボン酸は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いることができる。

【0032】(a)成分と(b)成分を反応させて得られるアミドオリゴマに(c)1分子中に2個以上のエポキシ基を反応させて水酸基を有する化合物を得る工程において、アミドオリゴマと(c)1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物の反応当量比((c)のエポキシ基/アミドオリゴマのカルボキシル基)は、0.5
50 ~3が好ましく、1.1~2.5がより好ましく、1.

2~2.0が特に好ましい。この反応当量比が0.5未満では、高分子量化しにくく、最終的に得られる(A)成分の樹脂の耐熱性、屈曲性が低下する傾向があり、反応当量比が3を超えると、副反応によるゲル化等が起こりやすく、反応が制御しにくい傾向があり、また、橋架け密度が高くなり、(A)成分の樹脂の屈曲性が低下する傾向がある。

【0033】水酸基を有する化合物を得る工程におけるアミドオリゴマと(c)成分の反応は、先のアミドオリゴマを得る工程に引き続いて、有機溶媒中で実施できる。有機溶媒としては、特に制限はなく、例えば、先に述べたアミドオリゴマを得る工程に使用される有機溶媒がそのまま挙げられる。なお、先のアミドオリゴマを得る工程において、ラクトン類を主成分とする場合は、最終的に得られる(A)成分の樹脂の溶解性、低温乾燥性の点で、アミド類、なかでも低沸点のN,N-ジメチルホルムアミドとの併用が好ましい。

【0034】有機溶媒の使用量は、アミドオリゴマと(c)成分との総量100重量部に対して、30~2000重量部が好ましく、50~1000重量部がより好ましく、70~400重量部が特に好ましい。この有機溶媒の使用量が30重量部未満では溶解性が乏しく、反応系の不均一化や高粘度化を起こしやすい傾向があり、有機溶媒の使用量が2000重量部を超えると反応が進みにくく、反応が完結しにくい傾向がある。これらの有機溶媒は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。

【0035】水酸基を有する化合物を得る工程におけるアミドオリゴマと(c)成分の反応温度は、50~250℃が好ましく、100~200℃がより好ましく、120~180℃が特に好ましい。この反応温度が50℃未満では反応が進みにくく、反応が完結しにくい傾向があり、反応温度が250℃を超えると副反応によるゲル化等が起こりやすく、反応が制御しにくい傾向がある。

【0036】水酸基を有する化合物はエポキシ基を末端に有している場合があり、この場合、水酸基を有する化合物を得た後に、水酸基を有する化合物のエポキシ基をなくす目的で、この水酸基を有する化合物にモノカルボン酸を反応させることができる。モノカルボン酸としては、特に制限はなく、例えば、光重合性不飽和基含有脂肪族モノカルボン酸(メタクリル酸、アクリル酸等)、脂肪族モノカルボン酸(ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ヘキサノ酸等)、芳香族モノカルボン酸(安息香酸、ジフェニル酢酸等)などが挙げられる。これらのうちでは、最終的に得られる(A)成分の樹脂に光硬化性を付与できる点で、光重合性不飽和基含有脂肪族モノカルボン酸が好ましい。これらのモノカルボン酸は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いることができる。

【0037】水酸基を有する化合物にモノカルボン酸を反応させる場合、水酸基を有する化合物とモノカルボン

酸の反応当量比(モノカルボン酸のカルボキシル基/水酸基を有する化合物中のエポキシ基)は、0.5~5が好ましく、0.8~2がより好ましく、1~1.2が特に好ましい。この反応当量比が0.5未満では未反応のエポキシ基が残存し、(A)成分の樹脂の保存安定性が低下する傾向があり、反応当量比が5を超えると未反応のモノカルボン酸が多量に残留し、皮膚刺激性が増大する傾向がある。

【0038】上記水酸基を有する化合物に(d)多価カルボン酸モノ無水物を反応させてポリアミド系樹脂を得る工程において、水酸基を有する化合物と(d)多価カルボン酸モノ無水物の反応当量比((d)の酸無水物基/水酸基を有する化合物の水酸基)は、0.1~1.5が好ましく、0.3~1とすることがより好ましく、0.6~0.9とすることが特に好ましい。この反応当量比が0.1未満では得られるポリアミド樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性が乏しく、感光性樹脂組成物のポリマ成分として用いたときに、その感光性樹脂組成物のアルカリ現像性が低下する傾向があり、反応当量比が1.5を超えると(d)多価カルボン酸モノ無水物が未反応物として多量に残留し易く、ポリアミド樹脂の保存安定性が低下する傾向がある。

【0039】水酸基を有する化合物と(d)成分の反応は、先の水酸基を有する化合物を得る工程に引き続いて、有機溶媒中で実施できる。有機溶媒としては、特に制限はなく、例えば、先に述べたアミドオリゴマを得る工程に使用される有機溶媒がそのまま挙げられる。なお、先の水酸基を有する化合物を得る工程において、ラクトン類とアミド類とからなる混合溶媒を主成分とした場合は、特に有機溶媒を追加して使用する必要はない。

【0040】有機溶媒の使用量は、水酸基を有する化合物と(d)成分の総量100重量部に対して、30~2000重量部が好ましく、50~1000重量部がより好ましく、70~400重量部が特に好ましい。この有機溶媒の使用量が30重量部未満では溶解性が乏しく、反応系の不均一化や高粘度化を起こしやすい傾向があり、有機溶媒の使用量が2000重量部を超えると反応が進みにくく、反応が完結しにくい傾向がある。これらの有機溶媒は、単独で又は二種類以上組み合わせて用いられる。

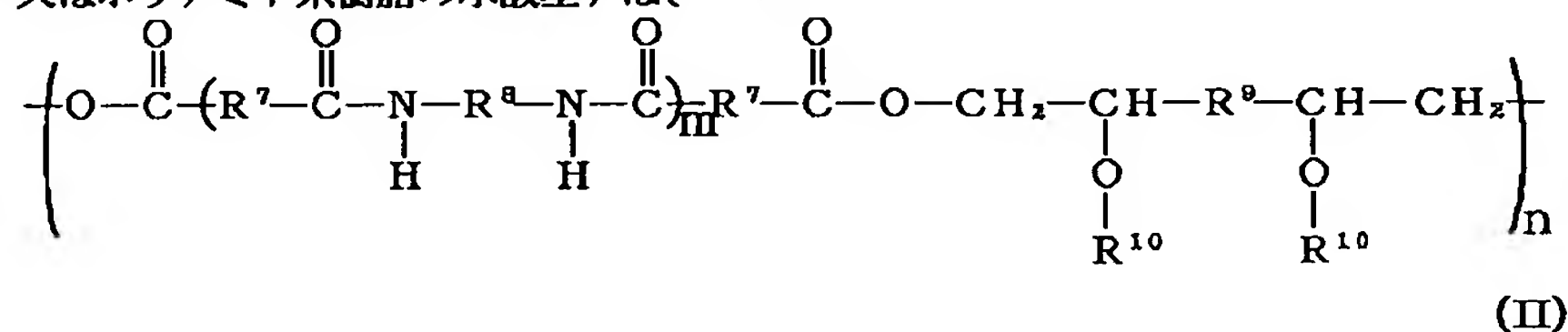
【0041】水酸基を有する化合物と(d)成分の反応温度は、40~250℃が好ましく、60~200℃がより好ましく、80~180℃が特に好ましい。この反応温度が40℃未満では反応が進みにくく、反応が完結しにくい傾向があり、反応温度が250℃を超えると副反応によるゲル化等が起こりやすく、反応が制御しにくい傾向がある。

【0042】水酸基を有する化合物を得た後及び/又はポリアミド樹脂を得た後に、ポリアミド樹脂に光硬化性を付与する目的で、水酸基を有する化合物及び/又はポ

リアミド樹脂に光重合性不飽和基含有脂肪族モノイソシアネートを反応させることができ、このようにして得られたものも(A)成分として使用できる。

【0043】光重合性不飽和基含有脂肪族モノイソシアネートとしては、特に制限はなく、例えば、2-イソシアネートエチルメタクリレート、メタクリロイルイソシアネート等が挙げられ、これらは、単独で又は二種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0044】光重合性不飽和基含有脂肪族モノイソシアネートを用いる場合、水酸基を有する化合物及び/又はポリアミド樹脂と光重合性不飽和基含有脂肪族モノイソシアネートの反応当量比(光重合性不飽和基含有脂肪族モノイソシアネートのイソシアネート基/水酸基を有する化合物及び/又はポリアミド系樹脂の水酸基)は、



(式中、 R^7 はオキシアルキレン基を有するジカルボン酸から2個のカルボキシル基を取り去ったあとに残る2価の基を示し、 R^8 はジアミン残基又はジイソシアネート残基を示し、 R^9 は1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物から2個のエポキシ基を取り去ったあとに残る2価の基を示し、 R^{10} は水素原子、

【化4】



(ただし、 R^{11} は、多価カルボン酸モノ無水物の残基を示す)又は

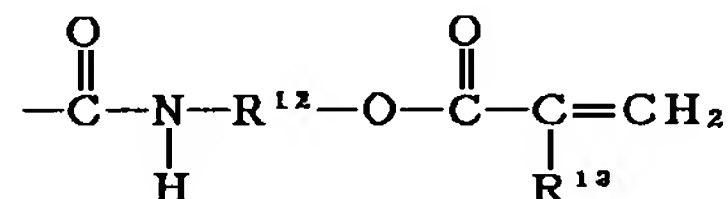
【化5】

* 0.05~1.5が好ましく、0.1~1がより好ましく、0.1~0.4が特に好ましい。この反応当量比が0.05未満では光硬化性が低く、感光性樹脂組成物のポリマ成分として用いたときに、その感光性樹脂組成物の感度が低下する傾向にあり、反応当量比が1.5を超えると光重合性不飽和基含有脂肪族モノイソシアネートが未反応物として残留し易く、保存安定性が低下する傾向がある。なお、上記した各反応は、必要に応じて、反応に適した公知の反応触媒が用いられる。

【0045】以上のようにして得られる(A)成分としての樹脂は、例えば、次の一般式(II)で表される化学構造を有するものである。

【化3】

※



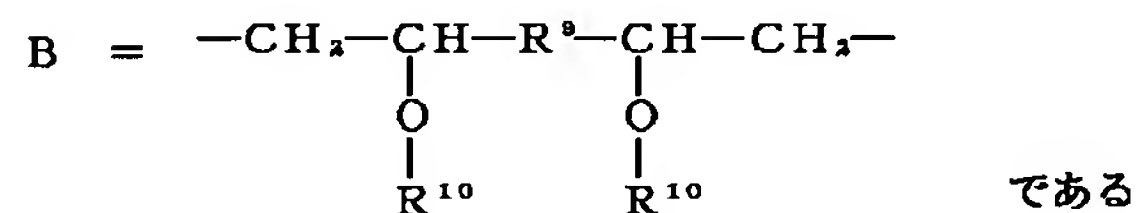
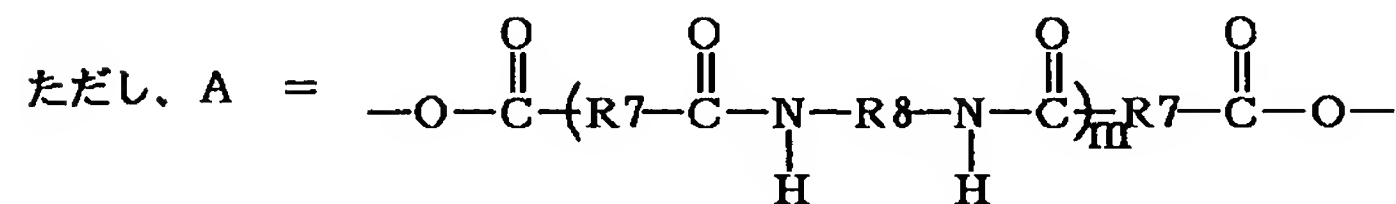
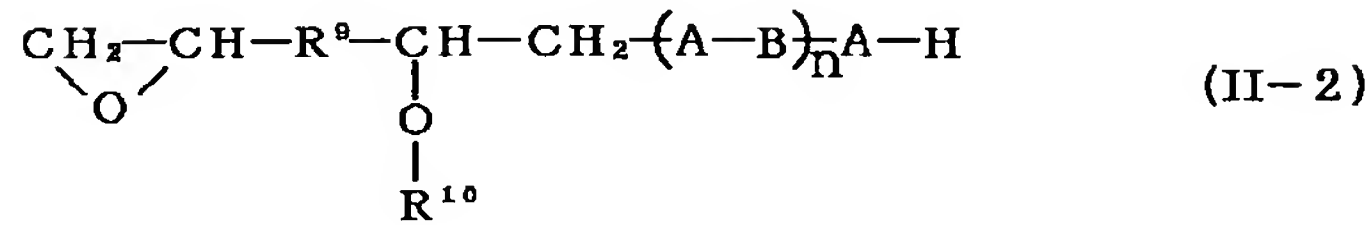
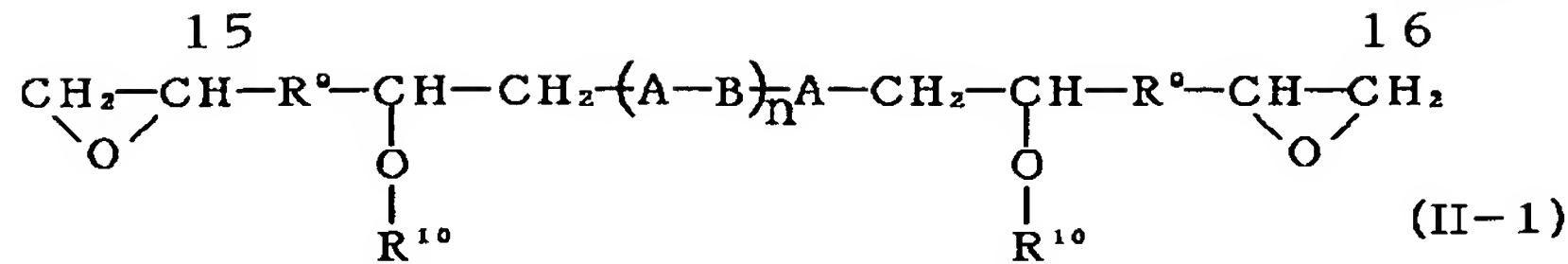
(ただし、 R^{12} は、炭素数1~6のアルキレン基又は単結合を示し、 R^{13} は水素原子又はメチル基を示す)を示し、 n 及び m は、各々独立に1~100の整数を示す)

【0046】一般式(II)で表される化学構造は、樹脂の末端を除いた部分の化学構造を示しているが、末端を考慮すると、次のような化学構造となる。

【0047】

※

【化6】



(式中、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、m及びnの定義は、一般式(II)と同意義である)

【0048】一般式(II-1)で表される樹脂は、両末端にエポキシ基を有するものであり、一般式(II-2)で表される樹脂は、一末端にエポキシ基、他の末端にカルボキシル基を有するものであり、一般式(II-3)で表される樹脂は、両末端にカルボキシル基を有するものである。これらの樹脂の末端のエポキシ基は、その一部又は全部に、メタクリル酸、アクリル酸、酢酸、プロピオン酸等のモノカルボン酸を反応させることにより変性されていてもよい。通常、製造される樹脂は、これらの樹脂を含んだ混合物であるが、耐熱性、ポットライフ等の点から、(II-1)で表される樹脂又はこの樹脂の末端のエポキシ基にモノカルボン酸を反応させて変性した樹脂が20重量%以上含まれることが好ましく、これは、樹脂の製造に使用される各成分の使用割合を調整することにより行える。

【0049】(A)成分の重量平均分子量(GPCで測定、緩衝剤として臭化リチウム-水和物、リン酸をそれぞれ0.03モル/リットル、0.06モル/リットルの濃度となるように調合したジメチルホルムアミド(DMF)とテトラヒドロフラン(THF)の等容積混合溶媒系溶離液を用い、標準ポリスチレンを用いて作成した検量線からポリスチレン換算値として算出したもの)が、タック、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐折性、密着性、塗布作業性等の点から10,000~500,000であることが好ましく、20,000~200,000であることがより好ましく、30,000~100,000であることが特に好ましい。

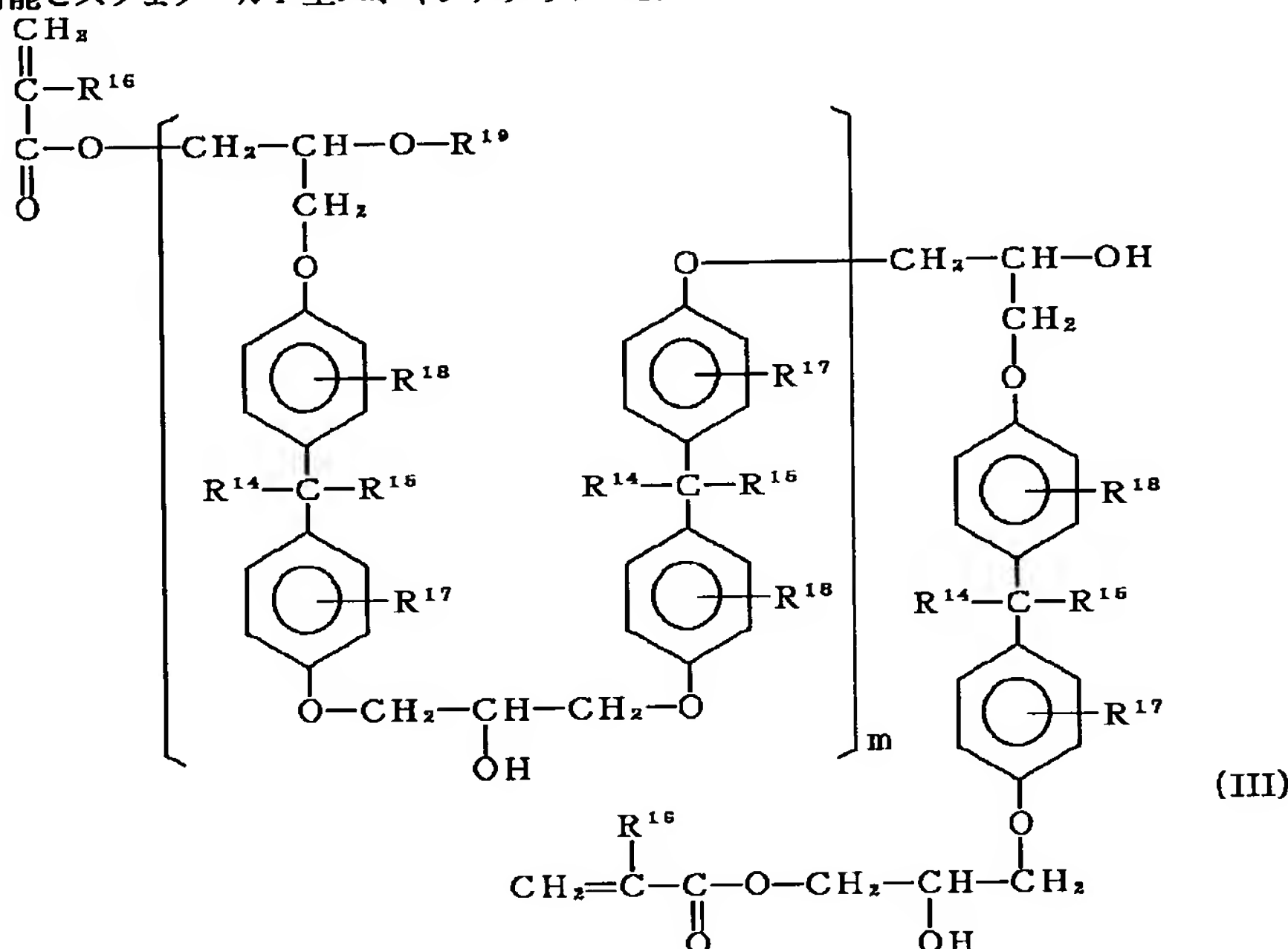
【0050】本発明の感光性樹脂組成物に(B)成分と*

*として用いられるエチレン性不飽和基を有する光重合性不飽和化合物としては、特に制限はなく公知のものを使用でき、例えば、多価アルコールのアクリレート又はメタクリレート(ジエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ヘキサプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等)、エポキシアクリレート化合物(2,2-ビス(4-メタクリロキシペンタエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アクリロキシペンタエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノールA、エピクロヒドリン系のエポキシ樹脂のアクリル酸又はメタクリル酸付加物等)、分子中にベンゼン環を有するアクリレート又はメタクリレート(無水フタル酸-ネオペンチルグリコール-アクリル酸の1:2:2モル比の縮合物等の低分子不飽和ポリエステル等)、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルのアクリル酸又はメタクリル酸との付加物、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと2価アルコールとアクリル酸モノエステル又はメタクリル酸モノエステルとの反応で得られるウレタンアクリレート化合物又はウレタンメタクリレート化合物、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールメタクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールメタクリレート、フェノキ

17

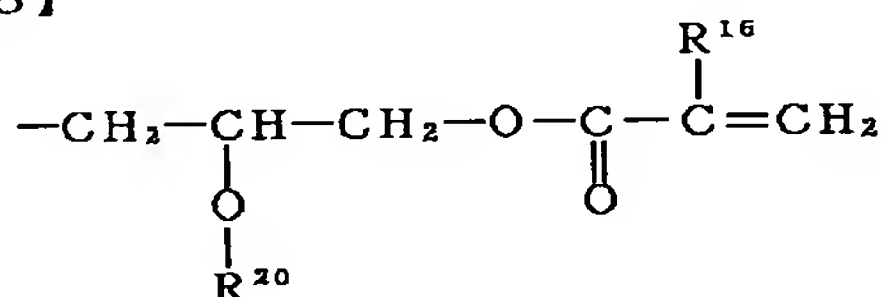
シボリアロピレングリコールアクリレート、フェノキシボリアロピレングリコールメタクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールメタクリレート、ノニルフェノキシボリアロピレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシボリアロピレングリコールメタクリレート等を挙げることができる。

【0051】カバーレイとしての耐折性や電氣的信頼性の点で、ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレートや6官能ビスフェノールF型エポキシアクリレ*10



(式中、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、各々独立に水素原子又はメチル基を示し、 R^{17} 及び R^{18} は、各々独立に水素原子、炭素数1~4のアルキル基又はハロゲン原子を示し、複数個の R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} は、各々が同一でも異なってもよく、 R^{19} は、マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、コハク酸からカルボキシル基1個を取り去ったあとに残る一価の基又は

【化8】



(ただし、 R^{16} は、水素原子又はメチル基を示し、 R^{20} は、マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、コハク酸からカルボキシル基1個を取り去ったあとに残る一価の基を示す)を示し、 m は1~100の整数である)

【0054】このような、カルボキシル基含有エポキシ(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、6官能ビスフェノールF型エポキシアクリレート酸無水物付加物(日本化薬(株)製、商品名ZFR-1201)、2官*50

18

*ートのテトラヒドロ無水フタル酸付加物及び2官能ビスフェノールF型エポキシアクリレートのテトラヒドロ無水フタル酸付加物が好ましい。これらの化合物は単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0052】さらに、下記一般式(III)で表わされるカルボキシル基含有エポキシ(メタ)アクリレート化合物も用いることができる。

【0053】

【化7】

30※能ビスフェノールF型エポキシアクリレート酸無水物付加物(日本化薬(株)製、商品名ZFR-1211)等が挙げられる。

【0055】本発明の感光性樹脂組成物に(C)成分として用いられる光重合開始剤としては、特に制限はなく公知のものを使用でき、例えば、芳香族ケトン(ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチアミノ-1-(4-ホルホルノフェニル)-ブタノン-1、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン等)、ベンゾインエーテル(ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等)、ベンゾイン(メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等)、ベンジル誘導体(ベンジルジメチルケタール等)、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体(2-(α -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(α -クロロフェニル)-4,5-ジ(m -メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(α -フルオロフェニル)-4,5-フェニル

イミダゾール二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2,4-ジ(*p*-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等)、アクリジン誘導体(9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等)、*N*-フェニルグリシンなどが挙げられる。これらは単独又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0056】本発明の感光性樹脂組成物に(D)成分として用いられる前記一般式(I)で表されるブロックイソシアネートは、ポリイソシアネート化合物に活性水素を有する化合物(ブロック剤)を反応させた常温で安定な化合物である。

【0057】一般式(I)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 における炭素数1~12のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、*tert*-ブチレン基、ペンチレン基、ネオペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、2-エチルヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基等が挙げられる。また、炭素数1~12のアルキレン基は、脂環を含んでいてもよく、また、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子で置換されていてもよい。また、 R^1 、 R^2 及び R^3 における炭素数6~14のアリーレン基としては、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、ジエチルナフチレン基等が挙げられる。また、炭素数6~14のアリーレン基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子で置換されていてもよい。上記活性水素を有する化合物(ブロック剤)としては、ジメチルオキシム、ジエチルオキシム、メチルエチルオキシム等のオキシム類、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン等の β -ジケトン類、フェノール類、アルカノール類、 ϵ -カプロラクタム等が挙げられる。

【0058】前記一般式(I)で表されるブロックイソシアネートとしては、スミジュールBL3175(一般式(I)で R^1 、 R^2 及び R^3 がすべてヘキシレン基、 R^4 、 R^5 及び R^6 がメチルエチルオキシムのヒドロキシル基から水素原子を取り去った基である化合物；活性水素を有する化合物(ブロック剤)はメチルエチルオキシム)、スミジュールCTstable(一般式(I)で R^1 、 R^2 及び R^3 がすべてトリレン基、 R^4 、 R^5 及び R^6 がフェノール類のヒドロキシル基から水素原子を取り去った基である化合物；活性水素を有する化合物(ブロック剤)はフェノール類)、スミジュールTPLS-2704(一般式(I)で R^1 、 R^2 及び R^3 がすべてイソホロンジイソシアネートから2個のイソシアネート基を取り去った基、 R^4 、 R^5 及び R^6 が ϵ -カプロラクタムから水素原子を取り去った基である化合物；活性水素を有す

る化合物(ブロック剤)は ϵ -カプロラクタム)(すべて住友バイエルウレタン(株)製、商品名)等が商業的に入手可能である。

【0059】本発明の感光性樹脂組成物における(A)成分の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量が100重量部として、20~95重量部とすることが好ましく、30~90重量部とすることがより好ましく、40~90重量部とすることが特に好ましい。この配合量が20重量部未満では、感光性エレメントにしたときのフィルム形成性が低下する傾向があり、95重量部を超えると、感光性樹脂組成物を感光性エレメントとし、フレキシブルプリント板の配線を形成した面に熱圧着してカバーレイとした時に回路被覆性やはんだ耐熱性が低下する傾向がある。

【0060】本発明の感光性樹脂組成物における(B)成分の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量が100重量部として、5~80重量部とすることが好ましく、10~70重量部とすることがより好ましい。この配合量が5重量部未満では感光性樹脂組成物としての感度が低く、感光性エレメントとし、フレキシブルプリント板の配線を形成した面に熱圧着してカバーレイとした時に回路被覆性が低下する傾向があり、80重量部を超えると、感光性エレメントにしたときの感光層の流動による側面からのしみ出しが発生し、保存安定性が低下する傾向がある。

【0061】本発明の感光性樹脂組成物における(C)成分の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、0.01~20重量部とすることが好ましく、0.05~10重量部とすることがより好ましい。この配合量が0.01重量部未満では、十分な感度が得にくく、20重量部を超えると、感光性樹脂組成物の露光表面での光吸収が増加して内部の光硬化が不十分になる傾向がある。

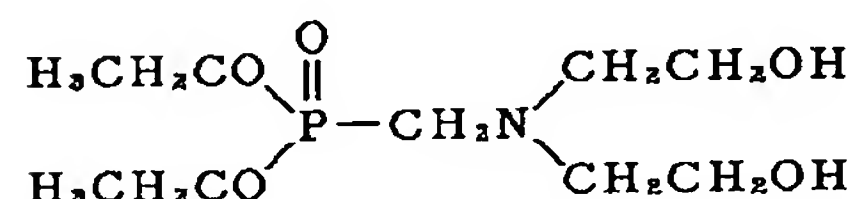
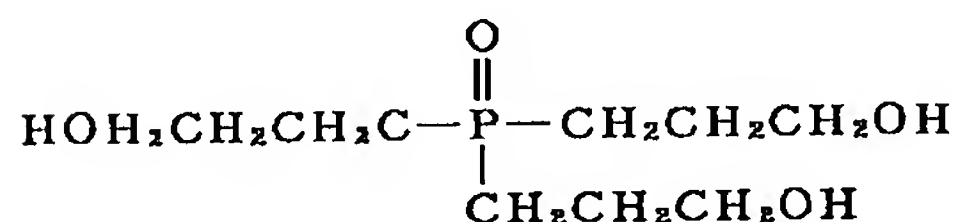
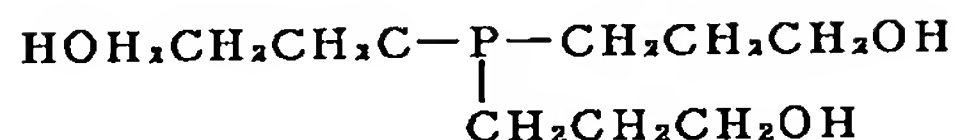
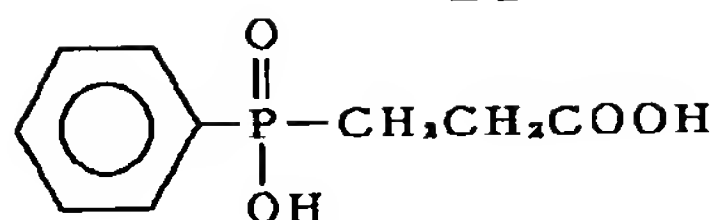
【0062】本発明の感光性樹脂組成物における(D)成分の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、1~50重量部とすることが好ましく、1~40重量部とすることがより好ましい。この配合量が1重量部未満では、十分な耐洗浄剤性が得られない傾向があり、50重量部を超えると、感光性樹脂組成物の感度が低下する傾向がある。

【0063】本発明の感光性樹脂組成物には、さらに(E)ヒドロキシル基含有リン化合物を、難燃剤として添加することができる。(E)ヒドロキシル基含有リン化合物としては、特に制限はなく公知のものが使用でき、例えば、下記に示す化合物等が挙げられる。これらは単独又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0064】

【化9】

21



【0065】本発明の感光性樹脂組成物に(E)成分を添加する場合の(E)成分の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、1~50重量部以下とすることが好ましく、10~40重量部とすることがより好ましい。この配合量が1重量部未満では、十分な難燃性が得られない傾向があり、50重量部を超えると、感光性樹脂組成物の感度が低下する傾向がある。

【0066】また、(E)成分以外に、その他の難燃剤として、例えば、帝人化成(株)製の製品名FG-7000、FG-7500、FG-8100、FG-3600、FG-3200、FG-3100、FG-3000、FG-2000、日本化成製の製品名TAIC-6B等のハロゲン系化合物、大八化学工業(株)製の製品名CR-380、CR-509、CR-900等のハロゲン化リン酸エステル、アクゾ・カシマ社製の製品名フォスフレックス580、フォスフレックス112、フォスフレックス574、大八化学工業(株)製の製品名CR733S、CR741、CR747、PX200、PX201、PX202等の芳香族リン酸エステル系化合物などの難燃剤を使用することもできる。また、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、ほう酸バリウム、昭和電工(株)製の商品名ハイジライトH42-STV等の水酸化アルミニウムなどの難燃助剤を添加することもできる。

【0067】その他の難燃剤を使用する場合の配合量は、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の総量100重量部に対して、1~50重量部とすることが好ましい。また、難燃助剤を使用する場合の配合量は、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の総量100重量部に対して、1~80重量部とすることが好ましい。この配合量が1重量部未満では、難燃性向上の効果が小さい傾向があり、80重量部を超えると光硬化性、耐熱性、耐溶剤性等が低下する傾向があ

22

る。

【0068】また、本発明の感光性樹脂組成物には、タックや、エッジフェージョンを低減させる目的で、ポリビニルピロリドンを添加してもよい。このようなポリビニルピロリドンとしては、例えば、ISP社製の商品名ポリビニルピロリドンK120、K90、K30等が挙げられる。ポリビニルピロリドンの重量平均分子量は10,000~3,000,000であることが好ましい。

10 【0069】ポリビニルピロリドンを使用する場合の配合量は(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の総量100重量部に対して、1~20重量部とすることが好ましい。この使用量が1重量部未満ではタックやエッジフェージョンを低減させる効果が小さい傾向があり、20重量部を超えると耐熱性が低下する傾向がある。

20 【0070】また、本発明の感光性樹脂組成物には、可塑剤を添加しても良い。用いられる可塑剤としては、特に制限はなく、例えば、p-トルエンスルホンアミド、トルエンスルホン-N-エチルアミド、p-トルエンスルホン-N-シクロヘキシルアミド、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジブチル、フタル酸ジノニル、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)、セバシン酸ジブチル、アセチルクエン酸トリブチル、アゼライン酸(2-エチルヘキシル)、アゼライン酸ジブチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレシル、ジエチレングリコールモノレート、エポキシ脂肪酸エステル、メトキシクロル化ステアリン酸メチル、トリメリット酸トリ(2-エチルヘキシル)、トリメリット酸トリアルキルなどが挙げられ、なかでも、レジスト形状、(A)成分の樹脂、ポリビニルピロリドン等との相溶性の点でp-トルエンスルホンアミドが好ましい。

30 【0071】可塑剤を使用する場合の配合量は、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の総量100重量部に対して、1~20重量部とすることが好ましい。この配合量が1重量部未満では、可とう性付与効果が小さい傾向があり、20重量部を超えると耐熱性が低下する傾向がある。

40 【0072】本発明の感光性樹脂組成物には、耐溶剤性向上等の点から、熱橋架け剤を添加するのが好ましい。熱橋架け剤としては、例えば、メラミン化合物、ビスマレイミド化合物等がある。メラミン化合物では、アメリカン・サイアナミド(American Cyanamid)社や三井サイテック(株)製のメラミン、例えばサイメル(登録商標)300、301、303、350、370、380、1116及び1130、サイメル(登録商標)1123及び1125のようなベンゾグアナミン、グリコルリル樹脂サイメル(登録商標)1170、1171及び
50 1172、並びに尿素ベースの樹脂ビートル(登録商

標)60、65及び80が挙げられる。

【0073】また、ビスマレイミド化合物としては、2, 2-ビス(p-マレイミジルフェノキシフェニル)プロパン(日立化成工業(株)製、商品名BBMI)等が挙げられる。さらに、ビスマレイミド化合物の熱硬化反応を促進させるために過酸化物(例えば日本油脂(株)のパーヘキサB25(2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-tert-ブチルパーオキシヘキセン-3))等の反応触媒を併用してもよい。

【0074】熱橋架け剤を使用する場合の配合量は、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の総量100重量部に対して、1~30重量部とすることが好ましい。この配合量が1重量部未満では、耐溶剤性向上効果が小さい傾向があり、30重量部を超えると光硬化性、熱安定性等が低下する傾向がある。

【0075】本発明の感光性樹脂組成物には、染料、発色剤、顔料、安定剤、密着性付与剤などを必要に応じて添加してもよい。好ましい染料としては、マラカイトグリーン、ビクトリアピュアブルー、三井化学(株)製の商品名 UV blue 236等のモノアゾ系の染料を挙げることができる。好ましい密着性付与剤としては、3-メルカプト-1H-1, 2, 4-トリアゾール、2-アミノ-1, 3, 4-チアゾール-5-チオール、1H-テトラゾール、及び5, 5'-ビス-1H-テトラゾール等を挙げることができる。これらの使用量は(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分の総量100重量部に対して各々0.5~5重量部とすることが好ましい。

【0076】本発明の感光性樹脂組成物は、前記(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を溶解する溶剤、例えば、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、γ-ブチラクトン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、テトラメチルスルホン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、クロロホルム、塩化メチレン、メチルアルコール、エチルアルコール等に溶解、混合させることにより、均一な溶液とすることができる。

【0077】本発明の感光性樹脂組成物は、前記のように溶液状態とすることによって液状コーティング組成物としてスクリーン印刷、フローコーティング、ローラー塗布、スロットコーティング、スピンコーティング、カーテンコート、スプレーコーティング、浸漬コーティングを含む一般的な方法を用いて基板や支持体上に塗布することができる。この際、液状コーティング組成物の粘度は必要に応じて溶剤、増粘剤、充填剤などを用いて各塗布法の要件を満たすように調整できる。基板又は支持体上に塗布した後、液状コーティング層を乾燥し溶剤を除去する。

【0078】本発明の感光性樹脂組成物を、支持体上に

塗布、乾燥し、感光性エレメントを得ることができる。支持体としては、重合体フィルム、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなるフィルムが用いられ、これらのうちポリエチレンテレフタレートが好ましい。これらの重合体フィルムは、後に感光層から除去可能でなくてはならないため、除去が不可能となるような表面処理が施されたものであったり、材質であったりしてはならない。これらの重合体フィルムの厚さは、通常5~100μm、好ましくは10~30μmである。これらの重合体フィルムの一つは感光層の支持フィルムとして、他の一つは感光層の保護フィルムとして感光層の両面に積層してもよい。また、本発明の感光性樹脂組成物を上記のように支持体上に塗布、乾燥して感光層を形成し、この感光層に配線を形成されたフレキシブルプリント板を圧着させて積層体を得ることもできる。さらに、本発明の積層体はロール状に巻き取って貯蔵することもできる。

【0079】本発明の感光性エレメントを用いてフォトレジスト画像を製造するに際しては、前記の保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、感光層を加熱しながら基板に圧着させることにより積層する。フレキシブルプリント板を製造する場合、積層する表面は、通常、エッチング等により配線が形成されたフレキシブルプリント板であるが、特に制限はない。感光層の加熱圧着は、通常、温度が90~130℃、圧着圧力が3.0×10⁵Paで行われるが、フレキシブルプリント板に対する感光層の追従性をさらに向上させるために、4×10³Pa以下の減圧下で上記の条件で加熱圧着することが好ましい。減圧下で加熱圧着する場合は、真空チャンバ内で感光層を加熱圧着できる構造の真空ラミネータを使用することが好ましい。さらに、感光層を前記のように加熱すれば予め基板を予熱処理する必要はないが、追従性をさらに向上させるために基板の予熱処理を行うこともできる。

【0080】また、ロール状のフレキシブルプリント板シートを連続的に繰り出して、感光層をこのフレキシブルプリント板シートに加熱圧着させることにより連続的に積層する工程を経て、感光層を積層したフレキシブルプリント板シートをロール状に巻き取ることもできる。感光層を連続的に積層する工程において、フレキシブルプリント板に対する感光層の追従性をさらに向上させるために、真空ラミネータを用いて4×10³Pa以下の減圧下で加熱圧着することが好ましい。

【0081】このように積層が完了した感光層は、次いで、ネガフィルム又はポジフィルムを用いて活性光で画像的に露光される。この際感光層上に存在する重合体フィルムが透明の場合には、そのまま露光してもよいが、不透明の場合には、当然除去する必要がある。感光層の保護という点からは、重合体フィルムは透明で、この重合体フィルムを残存させたまま、それを通して露光する

ことが好ましい。活性光は、公知の活性光源、例えば、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、キセノンアーク、その他から発生する光が用いられる。光源としては前記のもの以外に写真用フラッド電球、太陽ランプ等も用いられる。

【0082】活性光で画像的に露光した感光性樹脂組成物の層は、露光部分の橋架けを誘起又は促進するために、露光後に加熱することができる。露光後の加熱は、例えば、85～110℃の温度で5～60分間加熱する。

【0083】露光後、感光層上に重合体フィルムが存在している場合には、これを除去した後、アルカリ水溶液、界面活性剤水溶液等の公知の現像液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法により未露光部を除去して現像する。アルカリ水溶液の塩基としては、リチウム、ナトリウムあるいはカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウムあるいはカリウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩などが用いられ、特に炭酸ナトリウムの水溶液が好ましい。現像に用いるアルカリ水溶液のpHは、好ましくは9～11の範囲であり、また、その温度は感光層の現像性に合わせて調整される。このアルカリ水溶液中には、界面活性剤、消泡剤、有機溶剤等を添加してもよい。

【0084】また界面活性剤水溶液の界面活性剤としては、特に制限はなく、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン性界面活性剤（ノニオン界面活性剤）のいずれを用いることもできる。アニオン界面活性剤としては、例えば、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、オレイルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が挙げられ、カチオン界面活性剤としては、例えば、ステアリルアミン塩酸塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド等が挙げられ、非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアリアルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンなどが挙げられ、特に非イオン性界面活性剤のポリオキシエチレンアリアルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体などが好ましい。

【0085】界面活性剤の濃度は0.01～15重量%とすることが好ましく、0.1～10重量%とすること

がより好ましく、0.5～5重量%とすることが特に好ましい。

【0086】さらに、現像後、フレキシブルプリント板用カバーレイとして、はんだ耐熱性、耐薬品性等を向上させる目的で、高圧水銀ランプ等による活性光の照射を行ってもよい。この活性光の照射量は、0.2～10J/cm²程度であり、照射の際に60～180℃の加熱を行ってもよい。また、同様の目的で現像後、加熱を行ってもよい。加熱は、100～180℃程度の範囲で15～90分間行うことが好ましい。これら活性光を照射する工程と加熱する工程を両方行ってもよく、その場合、両工程を任意の順序で行うことができる。

【0087】

【実施例】次に、実施例により本発明を説明する。

合成例1

【オキシアルキレン基を有するジカルボン酸の合成】攪拌機、温度計、冷却管、留出管及び窒素ガス導入管を装備したフラスコに、ポリオキシプロピレンジアミン（ハンツマンコーポレーション製商品名、ジェファーミンD-2000、平均分子量2000）2000重量部、トリメリット酸無水物384重量部を仕込み、窒素ガス通気下、途中、副生してくる縮合水をトルエンで共沸させて留去しながら、1時間かけて200℃に昇温した。同温度で2時間保温して脱水イミド化反応を完結させた後、冷却し、ポリオキシアルキレンジアミン誘導体（ポリオキシアルキレンジイミドジカルボン酸）を得た。

【0088】合成例2

【オキシアルキレン基を有するジカルボン酸の合成】攪拌機、温度計、冷却管、留出管及び窒素ガス導入管を装備したフラスコに、ポリ（オキシエチレン・オキシプロピレン）ジアミン（ハンツマンコーポレーション製商品名、ジェファーミンED-2001、平均分子量2000）2000重量部、トリメリット酸無水物384重量部を仕込み、窒素ガス通気下、途中、副生してくる縮合水をトルエンで共沸させて留去しながら、1時間かけて200℃に昇温した。同温度で2時間保温して脱水イミド化反応を完結させた後、冷却し、ポリオキシアルキレンジイミドジカルボン酸を得た。

【0089】合成例3

【オキシアルキレン基を有するジカルボン酸の合成】攪拌機、温度計、冷却管、留出管及び窒素ガス導入管を装備したフラスコに、 α 、 ω -(3-アミノプロピル)-ポリエチレングリコール（広栄化学工業(株)製商品名、PEGPA-1000、平均分子量1100）1922重量部、トリメリット酸無水物76重量部仕込み、窒素ガス通気下、途中、副生してくる縮合水をトルエンで共沸させて留去しながら、1時間かけて200℃に昇温した。同温度で3時間保温して脱水イミド化反応を完結させた後、冷却し、ポリオキシアルキレンジイミドジカルボン酸を得た。

【0090】合成例4

〔(A)成分の合成〕攪拌機、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管を装備したフラスコに、合成例1で得たポリオキシアルキレンジイミドジカルボン酸643重量部、アジピン酸49重量部、セバシン酸68重量部、イソフタル酸55重量部、テレフタル酸55重量部、ダイマー酸2重量部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート63重量部、トリレンジイソシアネート(2,4-異性体/2,6-異性体=80/20モル%)176重量部及び γ -ブチロラクトン1200重量部を仕込み、窒素ガス通気下、途中、副生してくる炭酸ガスを系外に排気しながら、1.5時間かけて200℃に昇温した。同温度で3時間保温して脱炭酸アミド化反応を完結させた後、130℃まで冷却し、アミドオリゴマの溶液を得た。

【0091】次いで、130℃で保温状態にあるアミドオリゴマの溶液に、エポミックR140P(三井石油化学工業(株)製商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂)298重量部及びN,N-ジメチルホルムアミド400重量部を添加し、同温度で1.5時間保温してヒドロキシエチルエステル化反応を完結させた後、115℃まで冷却し、ヒドロキシル基を有する樹脂の溶液を得た。

【0092】次いで、窒素ガス通気を乾燥空気通気に切替え、115℃で保温状態にあるヒドロキシル基を有する樹脂の溶液に、メタクリル酸58重量部、メトキノン6重量部及びN,N-ジメチルベンジルアミン20重量部を添加し、同温度で1.5時間保温してエポキシ基封止反応を完結させた。続いて、115℃保温下、テトラヒドロフタル酸無水物217重量部を添加し、同温度で2時間保温してハーフエステル化反応を完結させた後、70℃まで冷却し、70℃保温下、さらに、2-イソシアネートエチルメタクリレート25重量部を添加し、同温度で1.5時間保温して光重合性不飽和基導入反応を完結させた後、冷却し、固形分酸価50KOHmg/gの親水性ポリアミド系樹脂(A-1)を得た。

【0093】合成例5

〔(A)成分の合成〕合成例4において、合成例1で得たオキシアルキレン基を有するジカルボン酸を合成例2で得たオキシアルキレン基を有するジカルボン酸に代え、エポミックR140P 298重量部を179重量部に、テトラヒドロフタル酸無水物217重量部を130重量部に、2-イソシアネートエチルメタクリレート

25重量部を15重量部に代えた以外は、合成例4と同様にして固形分酸価36KOHmg/gの親水性ポリアミド系樹脂(A-2)を得た。

【0094】合成例6

〔(A)成分の合成〕攪拌機、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管を装備したフラスコに、合成例3で得たオキシアルキレン基を有する親水性ジカルボン酸296重量部、アジピン酸14重量部、セバシン酸19重量部、イソフタル酸15重量部、テレフタル酸15重量部、ダイマー酸1.1重量部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート20重量部、トリレンジイソシアネート(2,4-異性体/2,6-異性体=80/20モル%)55重量部及び γ -ブチロラクトン489重量部を仕込み、窒素ガス通気下、途中、副生してくる炭酸ガスを系外に排気しながら、1.5時間かけて200℃に昇温した。同温度で3時間保温して脱炭酸アミド化反応を完結させた後、130℃まで冷却し、アミドオリゴマの溶液を得た。

【0095】次いで、130℃で保温状態にあるポリアミド中間体の溶液に、エポミックR301(三井石油化学工業(株)製商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂)2重量部、エポトートYDF-2001(東都化成(株)製商品名、ビスフェノールF型エポキシ樹脂)280重量部及びN,N-ジメチルホルムアミド773重量部を添加し、同温度で2.5時間保温してヒドロキシエチルエステル化反応を完結させた後、115℃まで冷却し、ヒドロキシル基を有する樹脂の溶液を得た。

【0096】次いで、窒素ガス通気を乾燥空気通気に切替え、115℃で保温状態にあるヒドロキシル基を有する樹脂の溶液に、メタクリル13重量部、メトキノン0.09重量部及びN,N-ジメチルベンジルアミン9重量部を添加し、同温度で3時間保温してエポキシ基封止反応を完結させた。続いて、115℃保温下、テトラヒドロフタル酸無水物183重量部を添加し、同温度で1時間保温してハーフエステル化反応を完結させ、固形分酸価77KOHmg/gの親水性ポリアミド系樹脂(A-3)を得た。

【0097】実施例1

表1及び表2に示す各材料を配合して感光性樹脂組成物の溶液を調整した。

【0098】

【表1】

表 1

材 料		配 合 量
(A)成分	A-1	50重量部 (固形分)
(B)成分	2, 2-ビス(4-メタクリロキシペンタエトキシ) フェニルプロパン (新中村化学工業(株)製、商品名 BPE500)	25重量部
	TM-A	25重量部
(C)成分	ベンゾフェノン	6重量部
	4, 4-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン	0.1重量部
(D)成分	デスモジュールBL-3175 (住友バイエルウレタン社製)	5重量部
(E)成分	FC-450 (旭電化工業(株)製)	40重量部

【0099】

* * 【表2】
表 2

材 料		配 合 量
その他 の成分	ポリビニルピロリドンK120 (ISP社製)	10重量部
	p-トルエンスルホンアミド	5重量部
	サイメル300 (三井東圧サイメル社製)	10重量部
	マラカイトグリーン	0.05重量部
	ジメチルホルムアミド	30重量部

【0100】得られた感光性樹脂組成物の溶液を20 μ mの厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、80～110℃の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥して溶剤を除去した。感光性樹脂組成物層の乾燥後の厚さは、50 μ mであった。感光性樹脂組成物層の上には、さらに厚さ25 μ mのポリエチレンフィルムを保護フィルムとして貼り合わせ、本発明の感光性エレメントを得た。得られた感光性エレメントの回路埋め込み性及び感光特性、レジスト形成後のはんだ耐熱性、耐洗浄剤性、耐折性、難燃性、保存安定性及び耐電食性について以下に示す方法で評価し、結果を表4に示した。

【0101】(1) 回路埋め込み性

35 μ m厚銅箔をポリイミド基材に積層したフレキシブルプリント板用基板(ニッカン工業(株)製、商品名F30VC125RC11)の銅箔を常法に従ってエッチングし、ライン/スペース(μ m)=165/165、318/318、636/636の3つのテストパターン銅回路を形成したフレキシブルプリント板上に連続式真空ラミネータ(日立化成工業(株)製、商品名VLM-1型)を用いて、ヒートシュー温度が120℃、ラミネート速度が0.5m/s、気圧が4000Pa以下、圧着圧力が3.0 \times 10⁵Paで前記感光性エレメントをポリエチレンフィルムを剥がしながら積層した。

【0102】続いて、3つのテストパターン部分を実体顕微鏡で外観観察し、銅回路周囲に気泡等の残留の有無を調べるとともに、3つのテストパターン部分を切り出し、エポキシ注型法で銅回路断面観察用のサンプルを作

※成し、電子顕微鏡で銅回路周囲のカバーレイの追従状況を調べて、回路埋め込み性の判定を行った。評価基準は次のとおりである。

良好：気泡の残留がなく、銅回路周囲での間隙がないもの

不良：気泡の残留があるもの、または銅回路周囲での間隙があるもの

【0103】(2) 感光特性(アルカリ現像性、感度、解像度)

35 μ m厚の銅箔をポリイミド基材に積層したフレキシブルプリント板用基板(ニッカン工業(株)製、商品名F30VC125RC11)の銅表面を砥粒ブラシで研磨し、水洗後、乾燥した。このフレキシブルプリント板用基板上に連続式真空ラミネータ(日立化成工業(株)製、商品名VLM-1型)を用いて、ヒートシュー温度が120℃、ラミネート速度が0.5m/s、気圧が4000Pa以下、圧着圧力が3.0 \times 10⁵Paで前記感光性エレメントをポリエチレンフィルムを剥がしながら積層した。

【0104】次に、得られた試料のポリエチレンテレフタレートフィルムの上から、コダックステップタブレットNo.2(イーストマンコダック(株)製、21段ステップタブレット)を密着させ、(株)オーク製作所製HMW-201GX型露光機を使用して所定量露光し、さらにアルカリ現像液として1重量%の炭酸ナトリウム水溶液を30℃で120秒間スプレー現像し、ステップタブレット段数8段を得るために必要な露光量を感度とした。

【0105】また、フォトリソ(コダックステップタ

※50

ブレットNo. 2とライン/スペース(μm)=30/300~250/250(解像度)、及びライン/スペース(μm)=30/400~250/400(密着性)のネガパターンを有するフォトツール)を、得られた試料のポリエチレンテレフタレートフィルムの上から密着させ、ステップタブレット段数8段を得られる露光量で露光し、現像したときに矩形のレジスト形状が得られる最も小さい解像度及び密着性パターンのライン/スペースの値を解像度とした。

【0106】(3) はんだ耐熱性

上記(2)と同様に、フレキシブルプリント板用基板に感光性エレメントを積層した試料のポリエチレンテレフタレートフィルムの上から試験用ネガマスクを密着させ、ステップタブレット段数8段を得られる露光量で露光した。常温で1時間放置した後、試料のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし、アルカリ現像液として1重量%の炭酸ナトリウム水溶液を用いて、30℃で120秒間スプレー現像し、80℃で10分間乾燥した。次いで、東芝電材(株)製東芝紫外線照射装置を使用して、3J/cm²の紫外線照射を行い、さらに150℃で45分間加熱処理を行い、カバーレイを形成したフレキシブルプリント板を得た。

【0107】次いで、ロジン系フラックスMH-820V(タムラ化研(株)製)を塗布した後、260℃のはんだ浴中に30秒間浸漬してはんだ付け処理を行った。このような操作の後、カバーレイのクラック発生状況、基板からのカバーレイの浮きや剥がれの状況を目視で次の基準で評価した。

良好：クラック、浮き及び剥がれがないもの

不良：クラック、浮き及び剥がれが発生したもの

【0108】(4) 耐洗浄剤性

上記(3)と同様の操作でカバーレイを形成したフレキシブルプリント板を旭硝子(株)製代替フロンAK225AES中に浸漬して5分間煮沸した後、3分間水洗し、基板からのカバーレイの浮き及び剥がれの状況を目視で下記の基準で評価した。

良好：浮き及び剥がれのないもの

不良：浮き及び剥がれのあるもの

【0109】(5) 耐折性

上記(3)と同様の操作で得たフレキシブルプリント板用基板上にカバーレイを形成し、はんだ付け処理を行った試料をはぜ折りで180°折り曲げ、折り曲げた際のカバーレイのクラックの発生状況を目視で下記の基準で評価した。

良好：クラックの発生がないもの

不良：クラックが発生したもの

【0110】(6) 難燃性

フレキシブルプリント板用基板(ニッカン工業(株)製、商品名F30VC125RC11)の銅箔をエッチングで除去した接着剤付きポリイミド基材に、真空ラミネー

タ(日立化成工業(株)製、商品名VLM-1型)を用いて、ヒートシュー温度が120℃、ラミネート速度が0.5m/s、気圧が4000Pa以下、圧着圧力が3.0×10⁵Paで前記感光性エレメントをポリエチレンフィルムを剥がしながら積層し、ステップタブレット段数8段が得られるように露光した。常温で1時間放置した後、試料のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし、アルカリ現像液として1重量%の炭酸ナトリウム水溶液を用いて、30℃で120秒間スプレー現像し、80℃で10分間乾燥した。次いで、東芝電材(株)製紫外線照射装置を使用して、3J/cm²の紫外線照射を行い、さらに、150℃で45分間加熱処理を行い、カバーレイを形成したフレキシブルプリント板を得た。得られたカバーレイを形成したフレキシブルプリント板について、UL94規格に従って難燃性を評価した。

【0111】(7) 保存安定性

ロール状に巻き取られた長さ90mの感光性エレメントを温度23℃、湿度60%で保管し、ロール側面からの感光層のしみだしの様子を6カ月間にわたって下記の基準で目視で評価した。

良好：6カ月後でも感光層のしみ出しがないもの

不良：6カ月間の間で感光層のしみ出しが発生したもの

【0112】(8) 耐電食性

35 μm 厚銅箔をポリイミド基材に積層したフレキシブルプリント板用基板(ニッカン工業(株)製、商品名F30VC125RC11)の銅箔を常法に従ってエッチングし、ライン/スペース(μm)=165/165、318/318、636/636の3つのテストパターン銅回路を有するIPC多目的テストパターン(IPC-B-25)を形成したフレキシブルプリント板用基板を作製した。このフレキシブルプリント板用基板の銅表面を砥粒ブラシで研磨し、水洗後、乾燥し、フレキシブルプリント板用基板上に、連続式真空ラミネータ(日立化成工業(株)製、商品名VLM-1型)を用いて、ヒートシュー温度が120℃、ラミネート速度が0.5m/s、気圧が4000Pa以下、圧着圧力が3.0×10⁵Paで前記感光性エレメントをポリエチレンフィルムを剥がしながら積層した。

【0113】フレキシブルプリント板用基板に積層した感光性エレメントのポリエチレンテレフタレートフィルムの上に試験用ネガマスクを密着させ、ステップタブレット段数8段を得られる露光量で露光した。常温で1時間放置した後、試料のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし、アルカリ現像液として1重量%の炭酸ナトリウム水溶液を用いて、30℃で120秒間スプレー現像し、80℃で10分間乾燥した。次いで、東芝電材(株)製東芝紫外線照射装置を使用して、3J/cm²の紫外線照射を行い、さらに150℃で45分間加熱処理を行い、カバーレイを形成したフレキシブルプリント板を得た。

10

20

30

40

50

【0114】このカバーレイを形成したフレキシブルプリント板に、導線をはんだ付けし、85℃、85%RHの条件で100Vの電圧を印加した。500時間経過後、サンプルを取り出し、基板外観、デンドライトをそれぞれ目視及び100倍程度の顕微鏡で観察した。

【0115】実施例2～5及び比較例1、2

*表3に示す材料及び配合量に代えた以外は実施例1と同様にして、感光性エレメントを作製し、実施例1と同様にカバーレイとして加工し、評価し、結果を表4に示した。

【0116】

【表3】

表 3

項 目			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
(重量部)	(A)成分	A-1	50	—	—	50	50	50	—
		A-2	—	50	—	—	—	—	50
		A-3	—	—	50	—	—	—	—
	(B)成分	BPE500	25	25	25	25	25	25	25
		TM-A	25	25	25	25	25	25	25
	(C)成分	ベンゾフェノン	6	6	6	3	—	6	6
		I-369	—	—	—	3	5	—	—
		EAB	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(D)成分	BL3175	5	5	5	5	5	—	—
	(E)成分	FC-450	40	—	—	40	40	—	—
		PO-500	—	40	40	—	—	—	—
	その他	PVP K120	10	10	10	10	10	10	10
		ロートエンスルホンアミド	5	5	5	5	5	5	5
		サイメル300	10	10	10	10	10	10	10
	の成分	マラカイトグリーン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
		ジメチルホルムアミド	30	30	30	30	30	30	30

【0117】なお、表3における各材料を下記に示す。

BPE500：2，2-ビス(4-メタクリロキシベンタエトキシ)フェニルプロパン

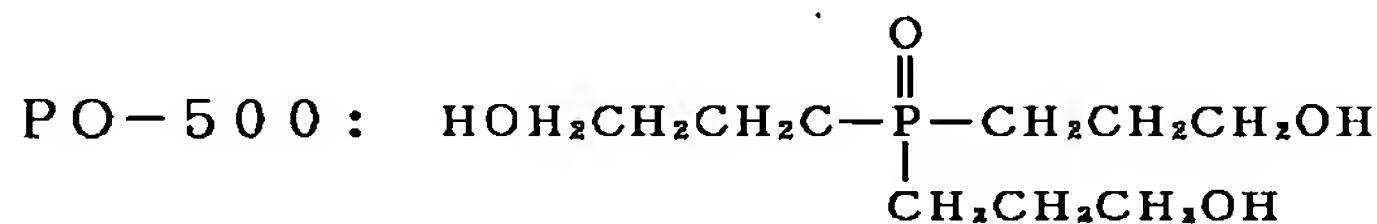
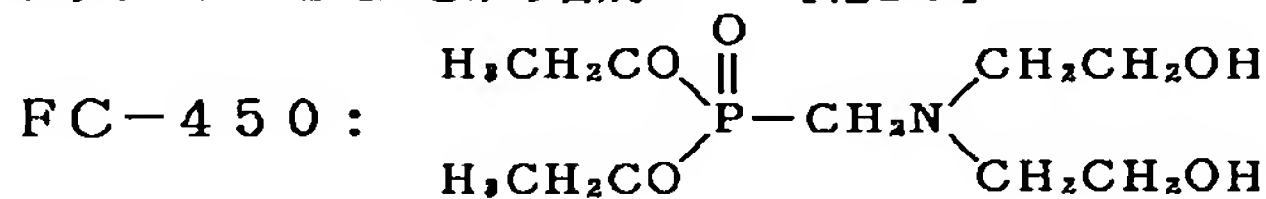
TM-A：トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート 2モル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 2モル及びシクロヘキサンジメタノール 1モルとから合成※

※したウレタンアクリレート化合物

I-369：2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホルノフェニル)-ブタノン-1

EAB：4，4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン

【化10】



BL3175：一般式(I)でR¹、R²及びR³がすべてヘキシレン基、R⁴、R⁵及びR⁶がメチルエチルオキシムのヒドロキシル基から水素原子を取り去った基である化合物；活性水素を有する化合物(ブロック剤)はメチルエチルオキシム

PVP K120：ポリビニルピロリドンK120(I★

★SP社製)

サイメル300：メラミン化合物(三井東圧サイメル社製)

【0118】

【表4】

表 4

項 目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
回路埋め込み性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
感光特性	現像性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	感度 (mJ/cm ²)	100	100	100	100	100	100	100
	解像度	70	70	70	70	70	70	70
はんだ耐熱性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐洗淨剤性		良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良
耐折性		良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良
難燃性		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
保存安定性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
耐電食性	基板外観	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	デンドライド	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

【0119】表4から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物及び感光性エレメントを用いることによって、アルカリ現像が可能であり、はんだ耐熱性、耐洗淨液性、耐折性、保存安定性及び耐電食性が良好で、かつ、難燃性がV-0 (UL94規格)であるフレキシブルプリント板用カバーレイが得られることが分かる。

【0120】

【発明の効果】請求項1及び2記載の感光性樹脂組成物は、アルカリ現像可能で、感度及び光硬化性に優れ、フォトリソグラフィーによりパターンを効率良く形成でき、かつ、硬化物が耐折性、はんだ耐熱性、耐洗淨剤性、密着性及び難燃性に優れ、フィルム上への塗布作業性に優れ、耐電食性に優れる。請求項3記載の感光性樹脂組成物は、請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物の効果を奏し、より耐折性、はんだ耐熱性に優れる。請求項4記載の感光性エレメントは、感度及び光硬化性に優れ、フォトリソグラフィーによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性、耐洗淨剤性、密着性、難燃性及び耐電食性に優れ、取扱性、基板への積*

20*層作業性に優れる。

【0121】請求項5記載の感光性積層体は、感度及び光硬化性に優れ、フォトリソグラフィーによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性、耐洗淨剤性、難燃性及び耐電食性に優れ、また、取扱性に優れ、フレキシブルプリント板の製造作業性に優れる。請求項6記載の感光性積層体は、感度及び光硬化性に極めて優れ、フォトリソグラフィーによりパターンを効率よく形成でき、かつ、耐折性、はんだ耐熱性、耐洗淨剤性、密着性、難燃性及び耐電食性に優れ、また、取扱性に極めて優れ、フレキシブルプリント板の製造作業性に優れる。

【0122】請求項7記載のフレキシブルプリント板の製造法は、耐折性、はんだ耐熱性、耐洗淨剤性、難燃性及び耐電食性に優れ、また、高密度実装性及び電気的信頼性に優れたフレキシブルプリント板を作業性、歩留まりよく製造できる。請求項8記載のフレキシブルプリント板の製造法は、請求項7記載のフレキシブルプリント板の製造法の効果を奏し、よりはんだ耐熱性に優れる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
)

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H01L 21/027

H05K 3/28

D

H05K 3/28

H01L 21/30

502R

(72)発明者 小畑 立子

(72)発明者 天野倉 仁

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 赤堀 聡彦
茨城県日立市東町四丁目13番 1 号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内
(72)発明者 鈴木 健司
茨城県日立市東町四丁目13番 1 号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA10 AA13 AA14 AB11
AB15 AC01 AD01 BC42 CA01
CA27 CA28 CB24 CB43 CC20
EA04 EA08 FA03 FA17 FA29
FA30
2H096 AA26 BA05 BA20 CA12 CA16
CA20 EA02 GA08 HA01 HA03
JA04
5E314 AA27 AA36 BB13 CC01 FF06
GG10 GG11 GG14 GG26